N° d'Ordre 47

THESE

présentée à

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR 3ᵐᵉ CYCLE

MENTION PHYSICOCHIMIE DES MATERIAUX

par

Dario Alfredo VILORIA - VERA

LICENCIADO EN QUIMICA

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

CORRELATIONS ENTRE PROPRIETES INHIBITRICES DE CORROSION EN MILIEU SULFHYDRIQUE DESAERE

ET

STRUCTURES MOLECULAIRES DE COMPOSES ORGANIQUES

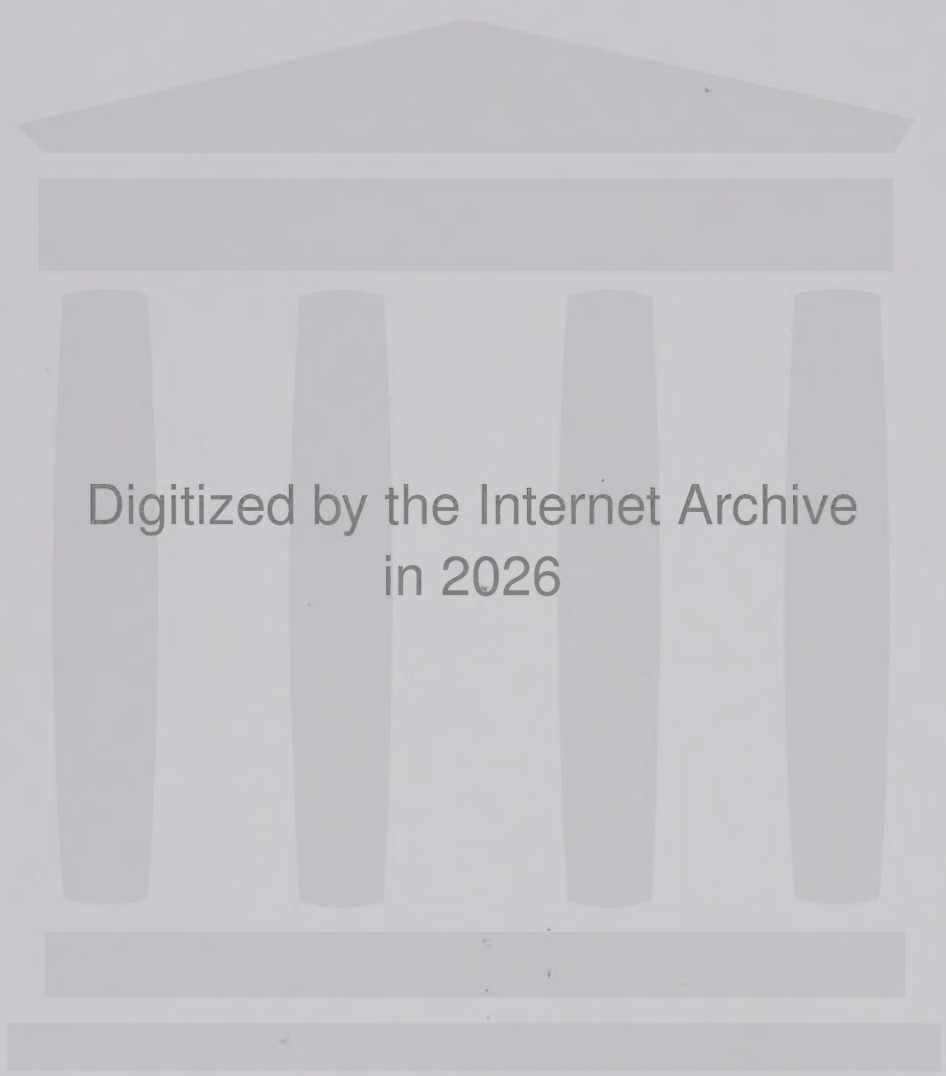
Soutenue le 10 *Juillet* 1979 *devant la Commission d'Examen*

Membres du Jury :

MM. F. DABOSI — *Président*

J. CALMON — *Examinateurs*

A. LATTES — *Examinateurs*


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41523709_0016

N° d'Ordre 47

THESE

présentée à

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR 3ème CYCLE

MENTION PHYSICOCHIMIE DES MATERIAUX

par

Dario Alfredo VILORIA - VERA

LICENCIADO EN QUIMICA
UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

CORRELATIONS ENTRE PROPRIETES INHIBITRICES DE CORROSION EN MILIEU SULFHYDRIQUE DESAERE

ET

STRUCTURES MOLECULAIRES DE COMPOSES ORGANIQUES

Soutenue le 10 *Juillet* 1979 *devant la Commission d'Examen*

Membres du Jury :

MM. F. DABOSI — *Président*

J. CALMON — *Examinateurs*

A. LATTES — *Examinateurs*

UNIV.
LAVAL
BIBL.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

PRESIDENT D'HONNEUR

M. le Professeur ESCANDE
Membre de l'Institut

PRESIDENT

M. le Professeur MONTEL

VICE-PRESIDENTS

M. MARTY	Professeur
M. ENJALBERT	Professeur sans chaire
M. CONSTANT	Maître de Conférences
M. ANDRE	Maître Assistant

Directeur de l'E.N.S.A.T.	Monsieur le Professeur RAYNAUD
Directeur de l'E.N.S.C.T.	Monsieur le Professeur VOIGT
Directeur de l'E.N.S.E.E.I.H.T.	Monsieur le Professeur NOUGARO
Directeur de l'I.G.C.	Monsieur le Professeur GARDY

SECRETAIRE GENERAL

M. CRAMPES

PROFESSEURS HONORAIRES

M. ESCANDE - Membre de l'Institut
M. DIEHL
M. DUPIN

PROFESSEURS

M. ANGELINO	Génie Chimique
M. BUGAREL	Génie Chimique
M. DAT	Mécanique
M. GARDY	Génie Chimique
M. GRUAT	Mécanique
M. HOFFMANN	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. MARTY	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. MONTEL	Chimie Appliquée et Chimie des Matériaux
M. NOUGARO	Mécanique
M. THIRRIOT	Mécanique
M. VOIGT	Chimie Minérale

.../.

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Melle	BERDUCOU	Biologie et Biochimie Appliquées, Sciences Agronomiques
M.	CALMON	Biologie et Biochimie Appliquées, Sciences Agronomiques
M.	DABOSI	Chimie Appliquée et Chimie des Matériaux
M.	ENJALBERT	Génie Chimique
M.	FABRE	Mécanique
M.	FALLOT	Biologie et Biochimie Appliquées, Sciences Agronomiques
M.	GILOT	Chimie Appliquée et Chimie des Matériaux
M.	LEFEUVRE	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	MATHIEU	Chimie Analytique Appliquée et Chimie des Matériaux
M.	TRANNOY	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	TRUCHASSON	Mécanique

MAITRES DE CONFERENCES

M.	ALBERTINI	Sciences Agronomiques
M.	BAJON	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	BAUDRAND	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	BOURGEAT	Minéralogie, Géochimie, Pétrographie et Géologie Appliquée
M.	BRUEL	Informatique fondamentale et appliquée
M.	BUIS	Biologie et Physiologie végétale
M.	CANDAU	Biologie et Biochimie Appliquée, Sciences Agronomiques
M.	CONSTANT	Chimie minérale
M.	COSTES	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	COUDERC	Génie Chimique
M.	ECOCHARD	Biologie et Biochimie Appliquée, Sciences Agronomiques
M.	FOCH	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	GASET	Chimie Organique Appliquée et Chimie des Matériaux
M.	GOURDENNE	Chimie Physique
M.	LABAT	Biologie et Biochimie Appliquée, Sciences Agronomiques
M.	LENZI	Chimie APpliquée et Chimie des Matériaux
M.	MASBERNAT	Mécanique
M.	MATHEAU	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	MORELIERE	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	TERRON	Zoologie et Ecologie

Liste établie le 24 janvier 1979

A ma Femme,

A ma Mère,

A tous les miens.

Ce travail a été réalisé à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, dans le Laboratoire des Composés Azotés Polyfonctionnels, sous la direction de Monsieur le Professeur LATTES.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur LATTES pour m'avoir accueilli dans son laboratoire. Qu'il sache que sa conception lucide de chercheur et son esprit de travail m'a inspiré beaucoup de réflexion. Qu'il soit assuré de toute ma gratitude pour tous les conseils qu'il m'a prodigués constamment.

Que Monsieur le Professeur F. DABOSI, qui a accepté la présidence du Jury de cette thèse, trouve ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Je remercie Monsieur le Professeur J. CALMON qui a accepté de participer à ce jury.

Que Monsieur A. de SAVIGNAC croit à ma profonde gratitude pour m'avoir accepté dans son équipe de travail. Je le remercie pour l'aide et les conseils dont il m'a fait bénéficier.

Je remercie Monsieur P. DUPIN qui a dirigé ce travail. Qu'il sache que je garderai un très bon souvenir d'avoir travaillé en équipe avec lui et que je suis heureux de l'amitié qui s'est développée pendant ces trois années de collaboration.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Madame MONDOT et Monsieur B. DOUSSET pour leur aide et pour la disponibilité dont ils ont fait preuve pour la réalisation des programmes informatiques.

Que Monsieur M. DUPRAT trouve ici mes remerciements pour son aide dans la mise au point de la partie électrochimique de ce mémoire.

Je ne saurais oublier tous les camarades du Laboratoire qui m'ont aidé dans ce travail, spécialement Dominique LAVABRE ; qu'ils trouvent ici le témoignage de ma sympathie et de mes sincères remerciements.

Enfin, j'adresse mes remerciements à Madame de LAPOMAREDE, Madame SERRIS et Monsieur ADER, pour la mise en forme de ce mémoire.

SOMMAIRE

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE - DETERMINATION DES POUVOIRS INHIBITEURS .. 3

I.1. - Choix et étude du milieu corrosif 4

I.1.1. - Thermodynamique électrochimique de la corrosion sulfhydrique 4
I.1.2. - Cinétique de la corrosion sulfhydrique 6
I.1.2.1. - Mécanisme d'accélération cathodique 6
I.1.2.2. - Mécanisme d'accélération anodique 7
I.2. - Choix des familles d'inhibiteurs 7

I.3. - Méthode de mesure de la corrosion. Eléments de corrosion électrochimiques 10

I.3.1. - Définition de la densité de courant de corrosion et du potentiel de corrosion 10
I.3.2. - Tracé et exploitation des courbes de polarisation 12

I.4. - Résultats 14

I.4.1. - Valeur des courants de corrosion pour les inhibiteurs peu solubles 15
I.4.2. - Valeur des courants de corrosion pour les les inhibiteurs solubles 15

I.5. - Mode d'action des inhibiteurs peu solubles 80

I.5.1. - Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la température 20
I.5.2. - Modification des courbes d'efficacité en fonction de la structure des composés 20

I.5.2.1. - Quaternisation d'un des atomes d'azote 20
I.5.2.2. - Modification de la structure de l'hétérocycle 25

I.5.3. - Signification physique des variations observées 25

I.5.3.1. - Notion de point ou température de Krafft 28
I.5.3.2. - Notion de concentration micellaire critique c.m.c... 28
I.5.3.3. - Interprétation des variations 30

observées

DEUXIEME PARTIE - CORRELATIONS 34

II.1. Interactions "molécules médicamenteuses-récepteurs" Corrélations entre activité pharmacologique et paramètres structuraux 35

II.1.1. - Intéractions drogue récepteur 35
II.1.2. - Base théorique des corrélations 36
II.1.2.1. - Représentation de l'activité 37
II.1.2.2. - Remarques 37

II.1.3. - Choix des paramètres 38
II.1.3.1. - Paramètres de solubilité, de lipophilie ou d'hydrophobie 37
II.1.3.2. - Paramètres électroniques empiriques 38
II.1.3.3. - Paramètres électroniques non empiriques 38
II.1.3.4. - Paramètres stériques 38

II.1.4. - Etablissement des corrélations 39
II.1.4.1. - Modèle de Hansch 39
II.1.4.2. - Modèle de FREE et WILSON .. 39

II.2. - Corrélation - Pouvoir inhibiteur - Structure Moléculaire 40

II.2.1. - Corrélations suivant l'équation de HANSCH 41
II.2.1.1. - Série des amidoamines (composés 1 à 6) 42
II.2.1.2. - Série des (amino-2 éthyl)-1 alkyl-2 Δ 2-imidazolines (composés 7 à 15) 45
II.2.1.3. - Série des phényl-2 Δ 2 imidazolines (composés 16 à 20) 48

II.2.2. - Corrélations suivant le modèle FREE et WILSON 52
II.2.2.1. - Corrélations étendues aux imidazolines possédant un substituant aromatique sur l'atome de carbone en 2 du cycle imidazoline 57

II.2.3. - Discussion - Comparaison des résultats obtenus par les méthodes de HANSCH et FREE et WILSON 61

CONCLUSION 65

PARTIE EXPERIMENTALE 66

III.1. - SYNTHESES 67

III.1.1. - Composés 1 à 15 et 22 à 33 67
III.1.2. - composés 16 à 20 67
III.1.3. - Autres composés 67

III.2. - Mesures électrochimiques 68

III.2.1. - Mode opératoire - Description de la cellule 70
III.2.2. - Précision des mesures 70

III.2.2.1. - Détermination de la pseudo-droite de Tafel Extrapolation du courant de corrosion i_{corr} au potentiel de corrosion dynamique E_d 70

III.2.2.2. - Chute ohmique de tension ... 72

III.3. - Mesures des paramètres corrélables 72

III.3.1. - Temps de rétention en chromatographie liquide haute pression 72
III.3.2. - Mesure des points de Krafft pour les composés 16 et 17 73
III.3.3. - Mesure des c.m.c. pour les composés 17, 18 et 20 73
III.3.4. - Matériel utilisé 73

III.4. - Calculs - Etablissement des corrélations . 77

III.4.1. - Corrélations du type HANSCH 77
III.4.2. - Corrélations du type FREE et WILSON 77

BIBLIOGRAPHIE 79

ANNEXE 81

INTRODUCTION

Les progrès de la Chimie Organique font que le chimiste de synthèse dispose actuellement d'un très grand nombre de méthodes permettant d'accéder aisément à d'innombrables produits. Les activités de ceux-ci sont en général essayées de façon systématique en fonction du but recherché.

Il se produit alors rapidement un décalage entre la synthèse, génératrice de multiples structures et l'application qui demande une expérimentation plus longue. Par ailleurs, pour des milliers de substances traitées, seules quelques unes (dans le cas le plus favorable) présenteront les activités requises.

Conscients de ces problèmes, les expérimentateurs ont essayé de mettre au point des méthodes permettant de "prévoir" l'activité d'un produit à partir de sa structure ou de déterminer l'architecture d'une molécule possédant théoriquement les propriétés recherchées.

Ces méthodes résultent en général de l'application d'équations de corrélation dérivant elles-mêmes de relations linéaires d'enthalpie libre. Il existait déjà, depuis près de cinquante ans, en physicochimie de telles méthodes connues sous le nom d'équations de Hammett ou de Taft. Mais c'est surtout la recherche pharmaceutique qui, pous ses besoins, a créé les modèles mathématiques les plus efficaces en introduisant de nouveaux paramètres décrivant de façon claire le comportement des drogues.

Le problème de l'accès à de bons inhibiteurs de corrosion se pose en des termes voisins de celui de la recherche au niveau de nouveaux médicements. Face au récepteur que constitue le métal se présentent des inhibiteurs, drogues réparatrices ou protectrices. Il semblait donc que cette question puisse être traitée de la même façon qu'en recherche pharmaceutique. Or, si des tentatives de corrélations structure - activité inhibitrice existent, elles sont toutes limitées à l'application des équations de Taft et de Hammett.

Notre propos a donc été d'étendre les équations de corrélations utilisées en pharmacie à l'étude des inhibiteurs de corrosion. Pour celà, nous avons choisi un milieu corrosif déterminé, le milieu sulfhydrique et une famille d'inhibiteurs particulière : les imidazolines ou leurs précurseurs, les amidoamines.

Afin d'éliminer toute cause d'erreur introduite par une éventuelle multiplicité d'expérimentateurs et de respecter ainsi les impératifs des études statistiques, nous avons mis au point la technique de mesure et réalisé nous même celles-ci.

Les propriétés inhibitrices de plusieur séries de molécules à motif imidazoline ou amidoamine ont donc été établies. Nous nous sommes ensuite efforcé de dégager les relations existant entre,d'une part la structure et les propriétés physicochimiques de ces produits et leur activité d'autre part.

PREMIERE PARTIE

DETERMINATION DES POUVOIRS INHIBITEURS

I.1. - CHOIX ET ETUDE DU MILIEU CORROSIF

Les formes de dégradation par corrosion d'un matériau métallique dépendent essentiellement de la nature physique et chimique des produits corrosifs avec lesquels il est en contact. On distingue habituellement deux types de corrosion :

- la corrosion sèche provoquée par une réaction métal-gaz ou métal-vapeur.
- la corrosion humide ou aqueuse provoquée par des liquides en déplacement (eau salée, solutions acides, etc...).

Cette dernière est de nature électrochimique : la réaction globale de dégradation peut être décomposée en une somme de réactions d'oxydations (réactions anodiques) et de réactions de réductions (réactions cathodiques).

Nous avons choisi pour notre part d'étudier la corrosion par l'acide sulfhydrique qui est de ce deuxième type et qui présente une importance considérable dans l'industrie pétrolière, soit à la production soit dans les installations de raffinage, plus particulièrement dans les tours de condensation.

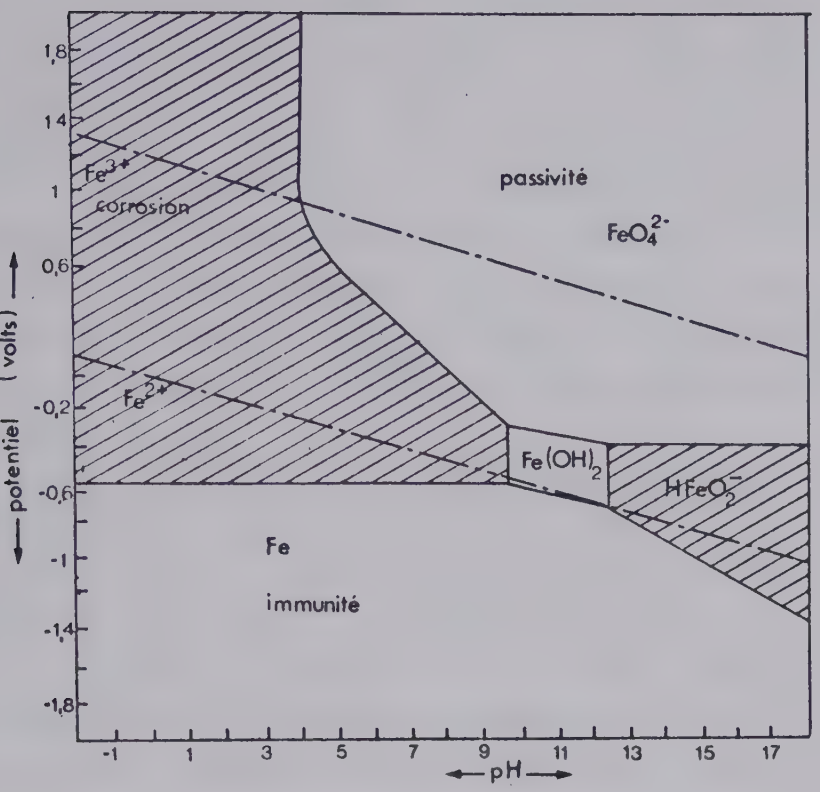
I.1.1. - Thermodynamique électrochimique de la corrosion sulfhydrique

L'application de la seule thermodynamique chimique à l'étude de la corrosion aqueuse des métaux est insuffisante en raison de la complexité des produits de corrosion formés.

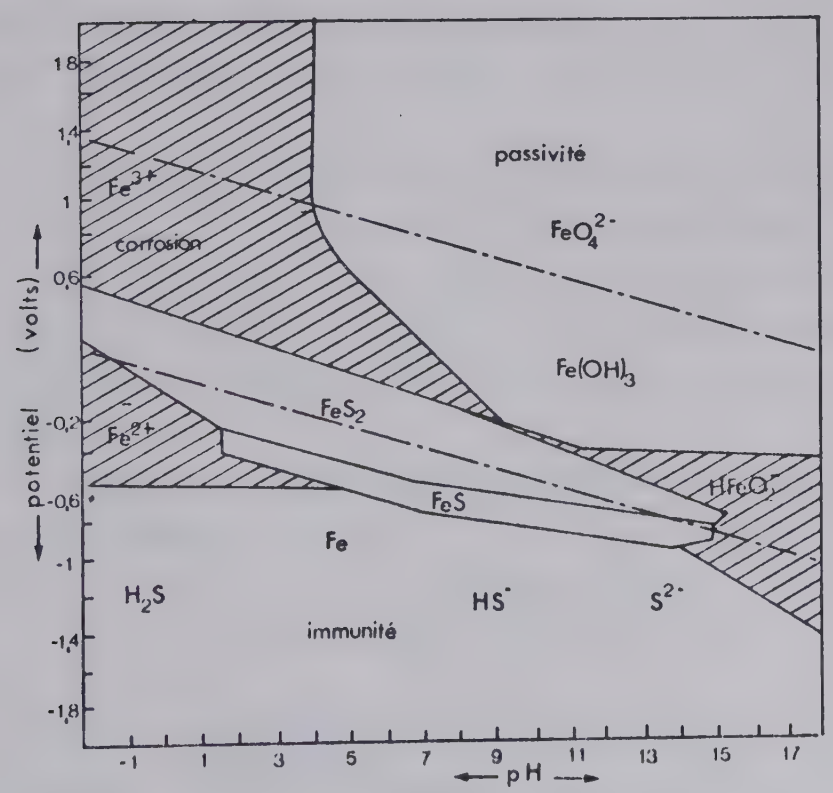
POURBAIX (1) en utilisant la thermodynamique électrochimique a établi des diagrammes qui indiquent, pour un métal donné, en fonction du pH et de la tension d'électrode, les limites thermodynamiques de stabilité du métal par rapport à ses ions, aux ions du milieu et aux produits de réaction (figure 1a). Ces diagrammes sont relatifs à des systèmes binaires métal-eau.

Dans le cas de la corrosion du fer par une solution aqueuse sulfhydrique, le système est ternaire : fer-soufre-eau. En effet les sulfures n'ont pas un comportement neutre vis à vis du métal puisqu'il peut exister des sulfures de fer insolubles susceptibles de former une couche passivante à la surface du métal.

J. BOUET et J.P. BRENET (2) ont établi en utilisant les données relatives au système fer-eau un diagramme tension-pH du système ternaire fer - soufre - eau dans le cas d'une teneur totale en soufre de 10^{-1} mole par litre de solution, concentration atteinte lors de la saturation de l'eau en H_2S (3) pour des conditions normales de température et de pression .



1a



1b

Figure 1 - Diagramme tension - pH
1a - Système Fer - Eau
1b - Système Fer - Eau - Soufre

Le diagramme obtenu est représenté sur la figure 1.b.

En comparant, sur cette figure, les diagrammes correspondants aux deux systèmes : fer-eau et fer-soufre-eau, on constate une diminution du domaine d'immunité [+] du fer dans le deuxième système et une augmentation du domaine de passivité [++] due à la présence de FeS et FeS_2 qui empiètent largement sur le domaine d'existence des ions Fe^{2+}.

Selon HAUSLER et coll. (4) la couche corrodée renfermerait un sulfure de fer de composition approximative FeS.

Par diffraction des rayons X, HIROSHI et coll. (5) ont mis en évidence de la Kansite (Fe_9S_8), alors que YAMA GUCHI et SAWAMURA (6) ont décelé un autre sulfure parmi les produits de corrosion, la greigite de formule Fe_3S_4.

Donc, d'un point de vue purement thermodynamique, la résistance du fer vis à vis du milieu sulfhydrique devrait être améliorée par rapport au milieu purement acide du fait de la présence, dans les produits de corrosion, de sulfures aux propriétés passivantes.

Dans la pratique il n'en est rien, on observe au contraire une accélération de la corrosion en présence d'H_2S et il est généralement admis que cet accroissement de la corrosion est dû à une accélération simultanée des réactions anodiques et cathodiques (7, 8) . Le BOUCHER (9) pour la réaction cathodique, puis IOFA et coll. (10, 11) pour les réactions cathodiques et anodiques ont proposé une explication du phénomène.

I.1.2. - Cinétique de la corrosion sulfhydrique

I.1.2.1. - Mécanisme d'accélération cathodique

Ce mécanisme tient compte à la fois de la vitesse de formation des ions H_3O^+ à partir d'H_2S et de la diffusion des espèces H_3O^+ et HS^-. Dans le domaine cathodique l'action de l'acide sulfhydrique s'effectue en deux étapes :

a - adsorption à la surface métallique par des forces chimiques et électrochimiques de l'anion HS^-

$$H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^-$$
$$Fe + HS^- \rightleftharpoons Fe(HS^-)\ ads.$$

[+] immunité : la corrosion du métal nu est impossible pour des raisons énergétiques

[++] passivité : protection mécanique du métal thermodynamiquement instable par un film, ou une couche d'oxyde ou de sulfure par exemple

b - liaison d'un proton de la solution avec un anion HS^- adsorbé pour donner le complexe catalytique $Fe(H\text{-}S\text{-}H)_{ads}$

$$Fe(HS^-)_{ads} + H_3O^+ \rightleftharpoons Fe(H\text{-}S\text{-}H)_{ads} + H_2O$$

Au cours de la réaction cathodique $Fe(HS^-)_{ads}$ est régénéré, le proton H^+ est réduit :

$$Fe(H\text{-}S\text{-}H)_{ads} + e^- \longrightarrow Fe(HS^-)_{ads} + H_{ads}$$

I.1.2.2. - Mécanisme d'accélération anodique

Comme pour le processus cathodique une des étapes est, selon IOFA et coll. (10), une adsorption à la surface métallique de l'ion HS^- conduisant à un composé intermédiaire de surface favorisant la dissolution anodique du fer.

HACKL et coll. (12) proposent le mécanisme suivant :

$$Fe + H_2S \rightleftharpoons Fe(H_2S)_{ads}$$

$$Fe(H_2S)_{ads} \rightleftharpoons Fe(HS^-)_{ads} + H^+$$

$$Fe(HS^-)_{ads} \rightleftharpoons Fe(HS)_{ads} + e^-$$

$$Fe(HS)_{ads} \longrightarrow FeHS^+ + e^-$$

les ions $FeHS^+$ formés pouvant se décomposer en sulfure FeS ou Fe^{2+} suivant le pH (voir diagramme figure 1.b).

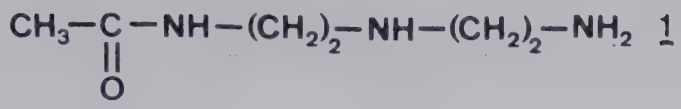
Le mécanisme proposé permet également d'expliquer le bon comportement en milieu sulfhydrique des inhibiteurs cationiques aminés. En effet, on voit que dans les deux réactions électrochimiques il se forme une entité identique $Fe(HS^-)_{ads}$. Si l'inhibiteur est cationique il peut, en se fixant sur l'électrode métallique, bloquer les sites $FeHS^-$ et empêcher ainsi la réduction du proton ou la dissolution anodique du fer.

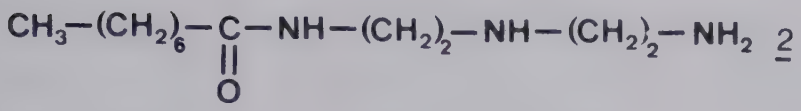
I.2. - *CHOIX DES FAMILLES D'INHIBITEUR*

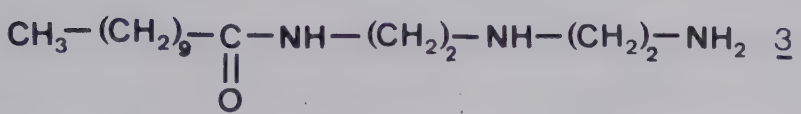
Les composés organiques habituellement utilisés pour combattre la corrosion sulfhydrique et acide en général sont pour les raisons invoquées au paragraphe précédent, des dérivés aminés linéaires ou cycliques.

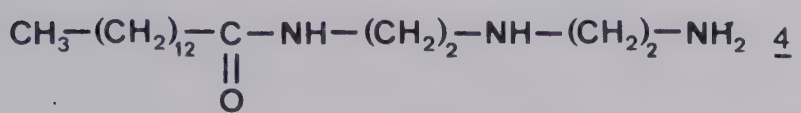
Nous avons pour notre part, plus particulièrement étudié le comportement de composés cycliques, dérivés du cycle imidazoline, connus par ailleurs comme possédant un certain pouvoir inhibiteur (13,14,15), ainsi que celui d'amidoamines linéaires (avant dernière étape de la synthèse des imidazolines).

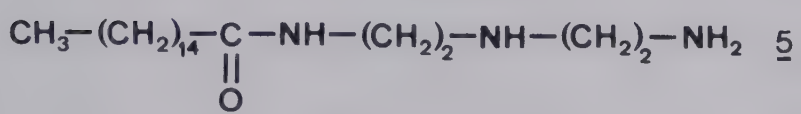
Liste des Composés utilisés

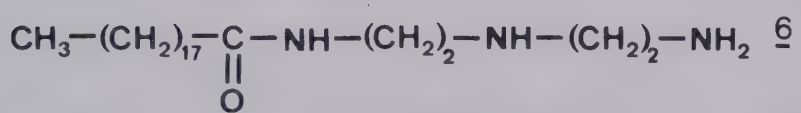

1

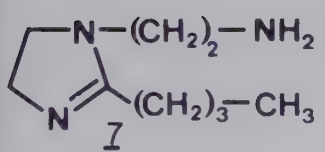

2

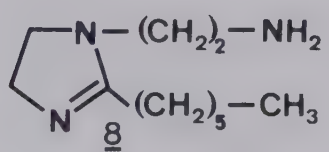

3

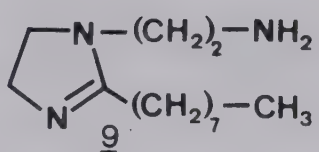

4

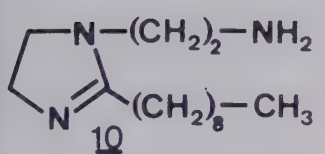

5

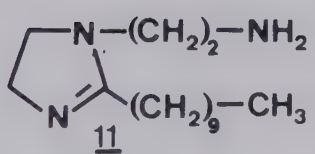

6

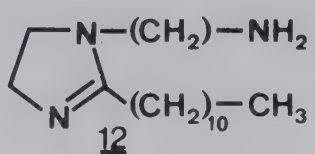

7

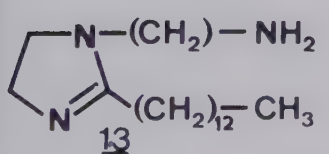

8

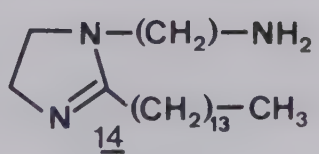

9

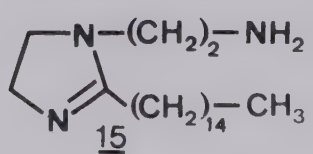

10

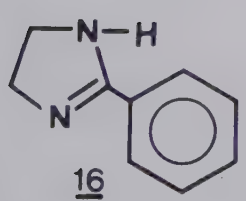

11

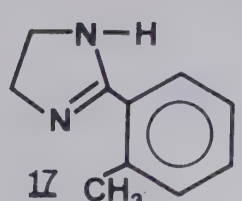

12

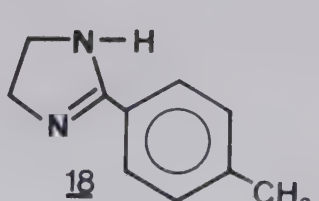

13

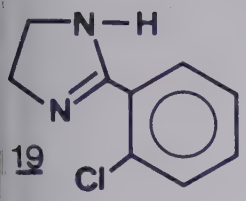

14


15

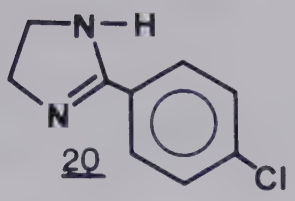

16


17

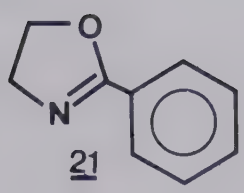

18



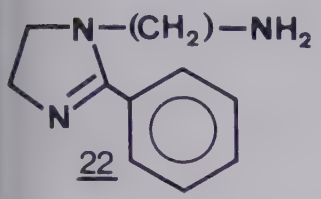
19



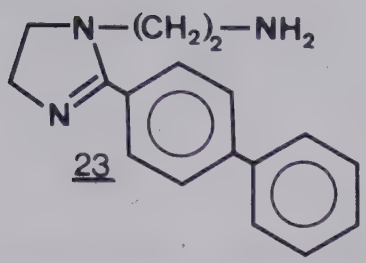
20



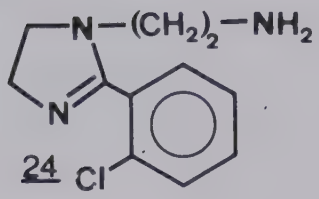
21



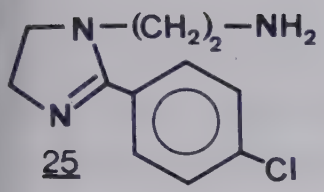
22



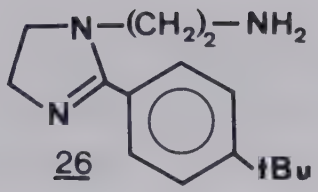
23



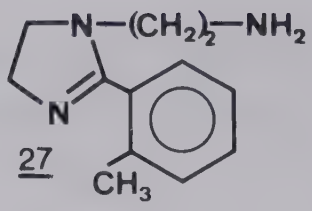
24



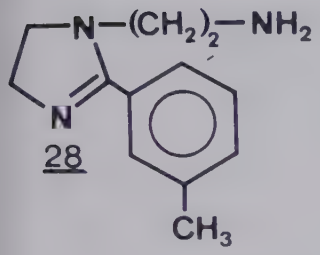
25



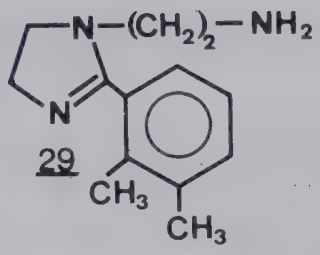
26



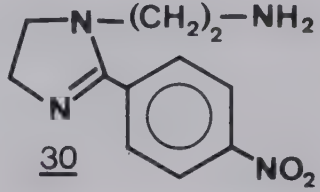
27



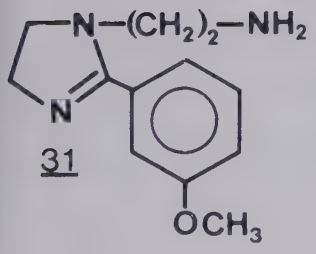
28



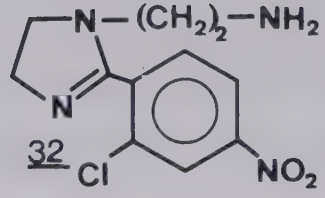
29



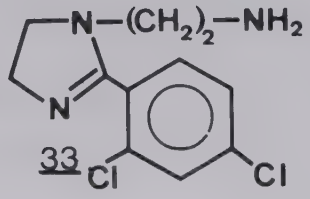
30



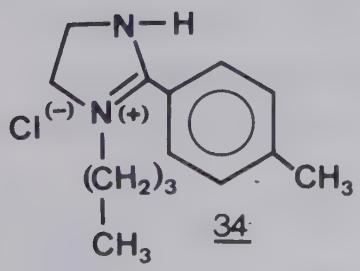
31



32

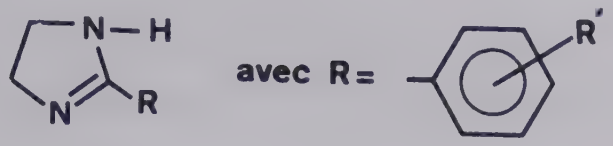


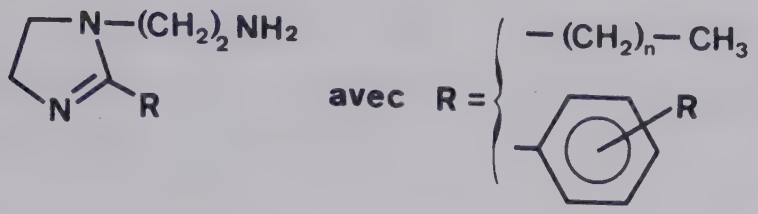
33

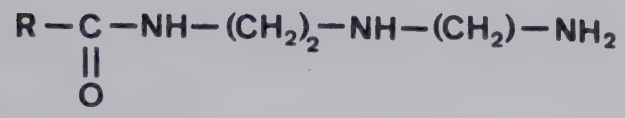


34

Les structures de ces composés sont du type :







Ces composés ont tous été testés dans les mêmes conditions au moyen d'une méthode potentiocinétique. Nous rappellerons brièvement les fondements théoriques de cette méthode.

I.3. - *METHODE DE MESURE DE LA CORROSION. ELEMENTS DE CORROSION ELECTROCHIMIQUE*[+]

Considérons un système composé d'un métal se corrodant dans un électrolyte. Le processus de corrosion implique une réaction d'oxydation entrainant la dissolution du métal sur les sites anodiques de ce métal et une réaction de réduction sur les sites cathodiques. Dans le cas d'une corrosion acide en milieu désoxygéné les réactions sont les suivantes :

- dissolution du métal : $M \longrightarrow M^{n+} + ne^-$
- réduction des protons : $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$

I.3.1. - *Définition de la densité de courant de corrosion et du potentiel de corrosion*

Le métal se corrodant est équivalent à une pile court-circuitée qui aurait les mêmes aires anodiques et cathodiques que celles

[+] "MODERN ELECTROCHEMISTRY" - J.O'M BOCKRIS, A.K.N. REDDY , Vol. 2, Plenum Press, New-York.
"CORROSION" - L.L. SHREIR, vol. 1, Newnes - Butterworths - London

rencontrées sur le métal. Ainsi le courant total i_M de dissolution du métal et celui de réduction i_R sont égaux en grandeur mais opposés en signe :

$$i_M = -i_R$$

le courant de corrosion i_{corr} est évidemment donné directement par la vitesse de dissolution du métal, soit :

$$i_{corr} = i_M = -i_R$$

Une autre caractéristique qui découle de la condition de court-circuit de la pile de corrosion ou de la pile équivalente est la valeur nulle du potentiel à travers ces piles :

$$V = 0 = \Delta \phi_R - \Delta \phi_M + IR$$

$\Delta \phi_R$ = différence de potentiel métal-solution à la cathode
$\Delta \phi_M$ = différence de potentiel métal-solution à l'anode
IR = chute de potentiel dans l'électrolyte.

Dans la pratique il est raisonnable de considérer que le terme IR est sensiblement égal à zéro. On a donc :

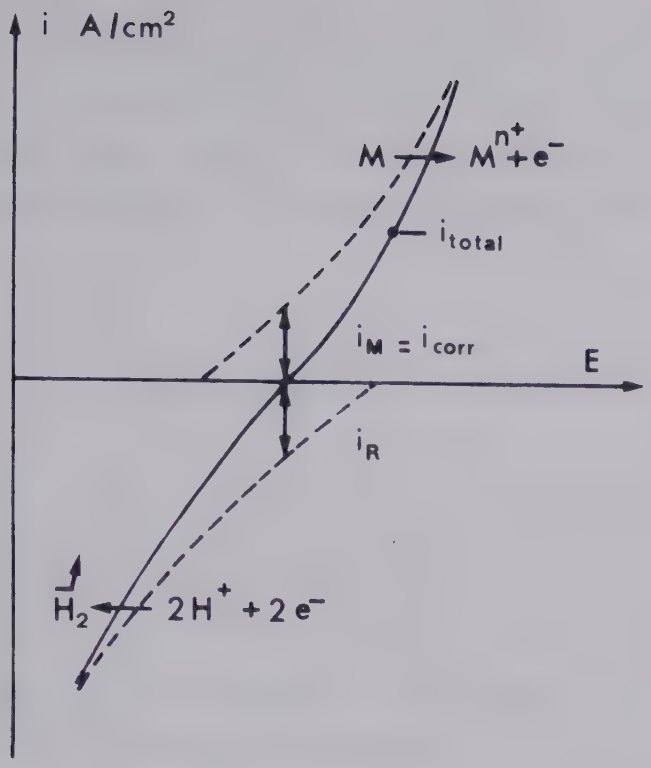
$$\Delta \phi_R = \Delta \phi_M$$

Cette différence de potentiel uniforme à travers l'interface entre un métal se corrodant et son environnement électrolytique est définie comme le potentiel de corrosion selon la relation :

$$\Delta \phi_{corr} = \Delta \phi_R = \Delta \phi_M$$

et est le plus souvent notée simplement E_{corr}.

Ainsi le potentiel de corrosion est un potentiel mixte dont la valeur est intermédiaire entre les valeurs des potentiels d'équilibre de l'espèce qui se réduit et de celle qui s'oxyde :



Si cette dernière grandeur est aisément accessible par l'expérience, il en est tout autrement pour la densité de courant de corrosion dont l'obtention est primordiale pour l'estimation de la corrosion.

I.3.2. - Tracé et exploitation des courbes de polarisation

Nous avons vu précédemment qu'un métal plongé dans une solution agressive prend un potentiel uniforme vis à vis de son environnement électrolytique, appelé potentiel de corrosion E_{corr}, dont on repère la valeur par rapport à une électrode de référence. Mais on peut, à l'aide d'un générateur extérieur et d'une nouvelle électrode appelée électrode auxiliaire, placer le système : métal-solution corrosive "hors équilibre" ; A chaque valeur du potentiel imposé E correspondra une valeur i pour la densité de courant traversant le système. Les courbes i = f(E) que l'on peut ainsi tracer sont appelées courbes de polarisation.

Il est important de noter que le mode de détermination des vitesses de corrosion à partir des courbes de polarisation dépendra uniquement du type de cinétique régissant le processus électrochimique de corrosion, à savoir :

- cinétique d'activation pure
- cinétique de diffusion pure
- cinétique mixte d'activation-diffusion

Dans le cadre de nos essais, du fait des conditions expérimentales (milieu désaéré fortement agité) et de la nature du milieu agressif, nous sommes confrontés à une cinétique d'activation pure. On peut alors appliquer au processus électrochimique l'équation fondamentale de BUTLER-VOLMER :

$$i = i_o \left\{ e^{(1-\beta)\,\eta\, F/RT} - e^{-\beta \eta F/RT} \right\} = \overleftarrow{i} - \overrightarrow{i}$$

i = intensité de courant global correspondant à la surtension
$\eta = E - E_{eq}$ (potentiel appliqué moins potentiel d'équlibre redox)
$\overleftarrow{i}$ = intensité d'oxydation, $\overrightarrow{i}$ = intensité de réduction
i_o = courant d'échange correspondant à l'équilibre $Ox + ne \rightleftharpoons Red$
β = coefficient de transfert aux électrodes
R = constante des gaz parfaits
T = Température absolue
F = Faraday (96500 Coulombs)

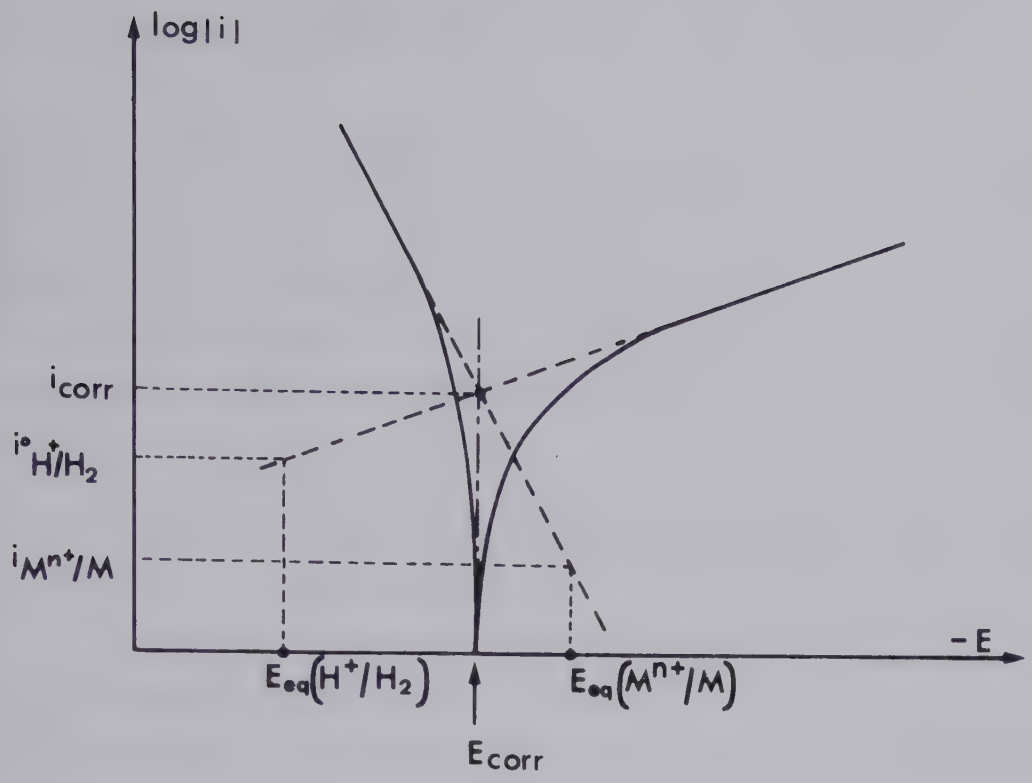
Quand la surtension η est suffisamment grande ($\eta \gg$ environ 100 mV) la densité de courant total i du système est essentiellement fournie soit par la réaction cathodique soit par la réaction anodique. On peut écrire par exemple dans le domaine cathodique:

$$i \simeq i_o \; e^{-\beta \eta F/RT}$$

Cette équation reliant l'intensité de courant à la surtension est appelée équation de TAFEL, et peut encore s'écrire sous une forme logarithmique plus classique :

$$a\,\eta = \log i - \log i_o = a(E - E_{eq}) \text{ avec } \quad a = \frac{-\beta F}{2{,}3\ RT}$$

Pour $E = E_{eq}$ ($\eta = 0$) le courant extrapolé est alors égal au courant d'échange i_o.
De même pour $E = E_{corr}$, le courant extrapolé est égal au courant de corrosion. Il convient de signaler qu'un raisonnement analogue dans le domaine anodique conduirait au même résultat.



I.4. - RESULTATS

La solution corrosive utilisée est une solution aqueuse saturée en acide sulfhydrique ; elle est de plus désaérée et contient 5 g par litre de chlorure d'ammonium.

L'éprouvette métallique est une plaque circulaire en acier doux (N.80) de section 1 cm^2 .

Si l'on admet que la protection du métal est due à l'adsorption de l'inhibiteur sur sa surface, la solubilité de ce dernier doit jouer un rôle important : on sait en effet que des substances trop solubles s'adsorbent mal. Nous avons donc distingué dans notre étude les composés très solubles des composés peu solubles. L'efficacité inhibitrice d'un produit à une concentration donnée est représentée par le cologarithme de l'intensité du courant de corrosion. Plus cette valeur est importante, plus l'inhibiteur est efficace. Nous avons préféré cette représentation, quand cela a été possible, à celle qui fait intervenir des pourcentages d'efficacité du type :

$$\text{Pourcentage d'efficacité} = \frac{i_b - i_{corr}}{i_b} \times 100$$

i_b = courant de corrosion en l'absence d'inhibiteur

Cette normalisation entraine en effet un tassement et un nivellement des valeurs d'efficacité, ce qui est préjudiciable par la suite à l'établissement de corrélations.

Toutefois ces deux systèmes de représentations sont liés : ainsi une efficacité de 90% avec un i_b moyen de $1,4 \times 10^{-4}$ A/cm^2 équivaut à un courant de corrosion avec inhibiteur de $1,4 \times 10^{-5}$ A/cm^2, soit un cologarithme de 4,85.

I.4.1. - *Valeur des courants de corrosion pour les inhibiteurs peu solubles*

Les résultats obtenus pour les composés 1 à 6 et 16 à 20 sont représentés sur les figures 2 et 3.

On remarque pour les composés 18,19 et 20 la présence d'un point singulier.

I.4.2. - *Valeur des courants de corrosion pour les inhibiteurs solubles*

La présence d'une fonction amine primaire dans les composés du type (amino-1 éthyl)-1 alkyl-2 Δ 2 imidazoline et (amino-1 éthyl)-1 phényl-2 Δ 2 imidazoline rend ces composés solubles dans l'eau.

Les résultats obtenus pour ces deux familles d'inhibiteurs sont rassemblés dans les figures 4 et 5.

Contrairement à ce que nous avons constaté pour les inhibiteurs peu solubles, toutes les courbes obtenues sont des droites +, aucune cassure ou point d'inflexion ne peut être distingué dans le domaine de concentration étudié. Cette différence d'allure que presentent les courbes traduit sans doute une différence de comportement des inhibiteurs solubles et insolubles au sein du milieu corrosif.

Les résultats complémentaires obtenus pour les composés 16 à 21 et 34 nous permettent de proposer une interprétation des courbes efficacite-concentration observées pour les éléments de cette série.

+ pour les composés 8, 9 et 10 on peut constater l'existence d'un palier pour des concentrations supérieures à 10^{-5} M/l correspondant à une limitation de l'efficacité.

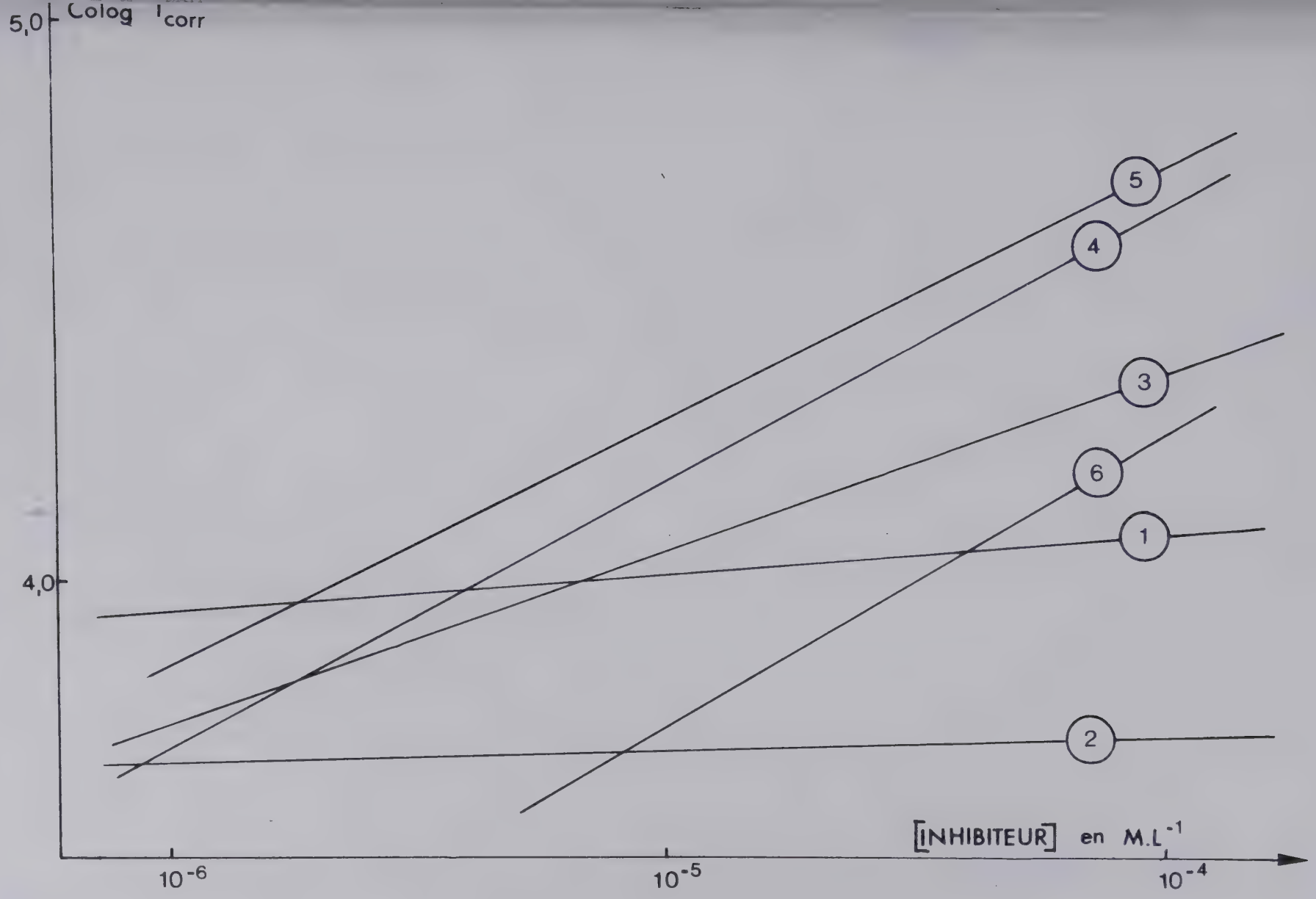


Figure 2 - Variations du courant de corrosion en fonction de la concentration des composés 1 à 6

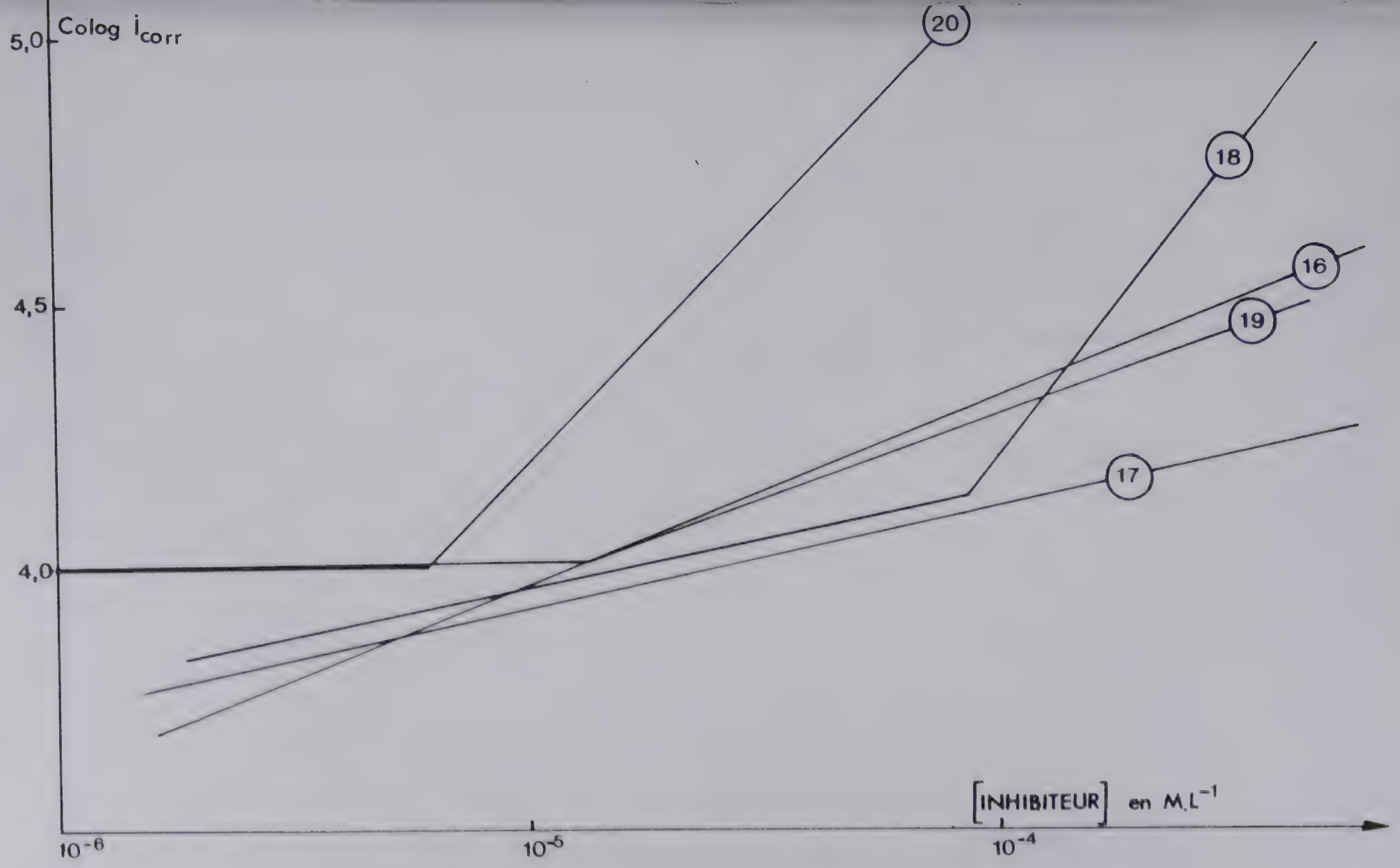


Figure 3 - Variations du courant de corrosion en fonction de la concentration des composés 16 à 20

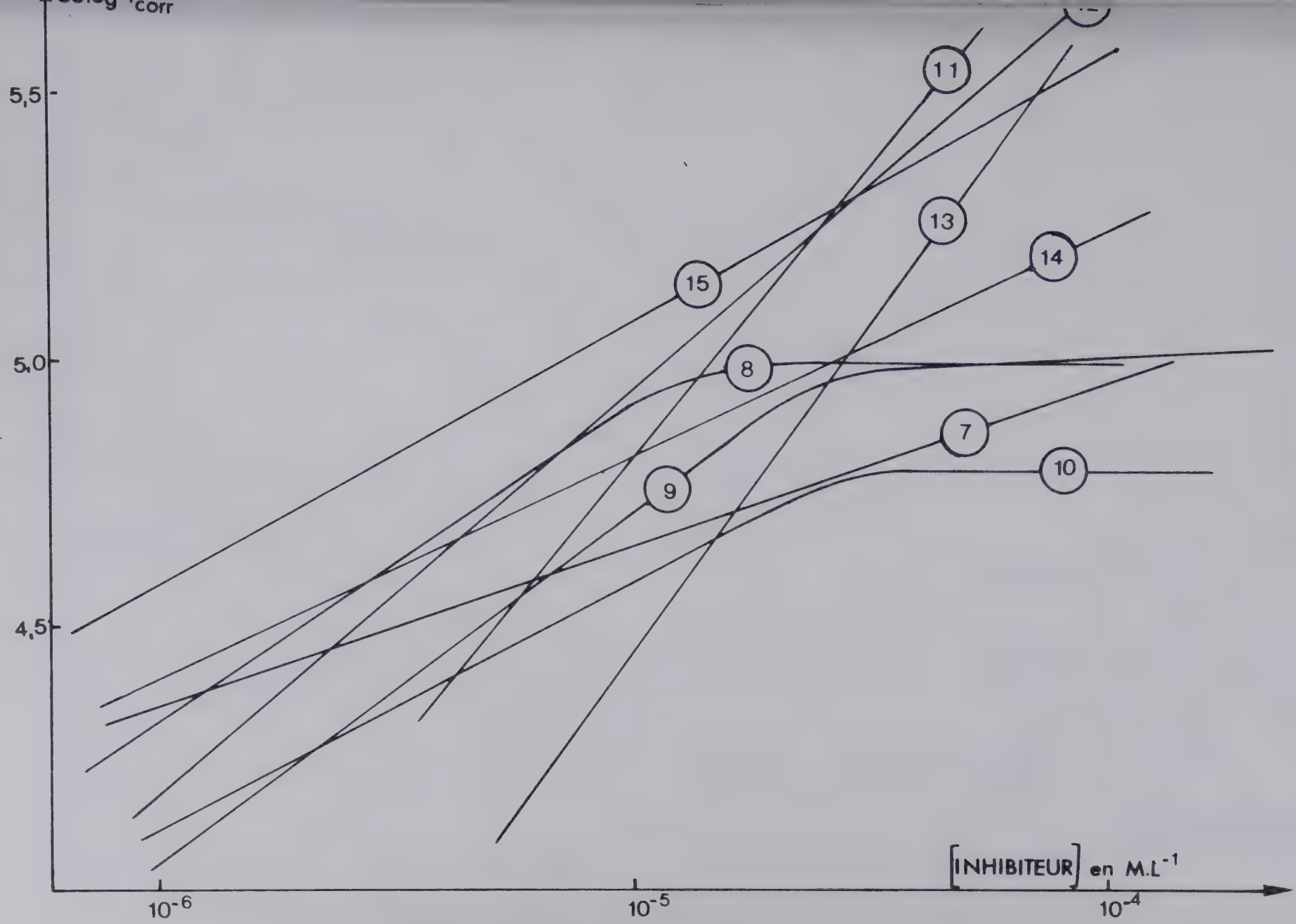


Figure 4 - Variations du courant de corrosion en fonction de la concentration des composés 7 à 15

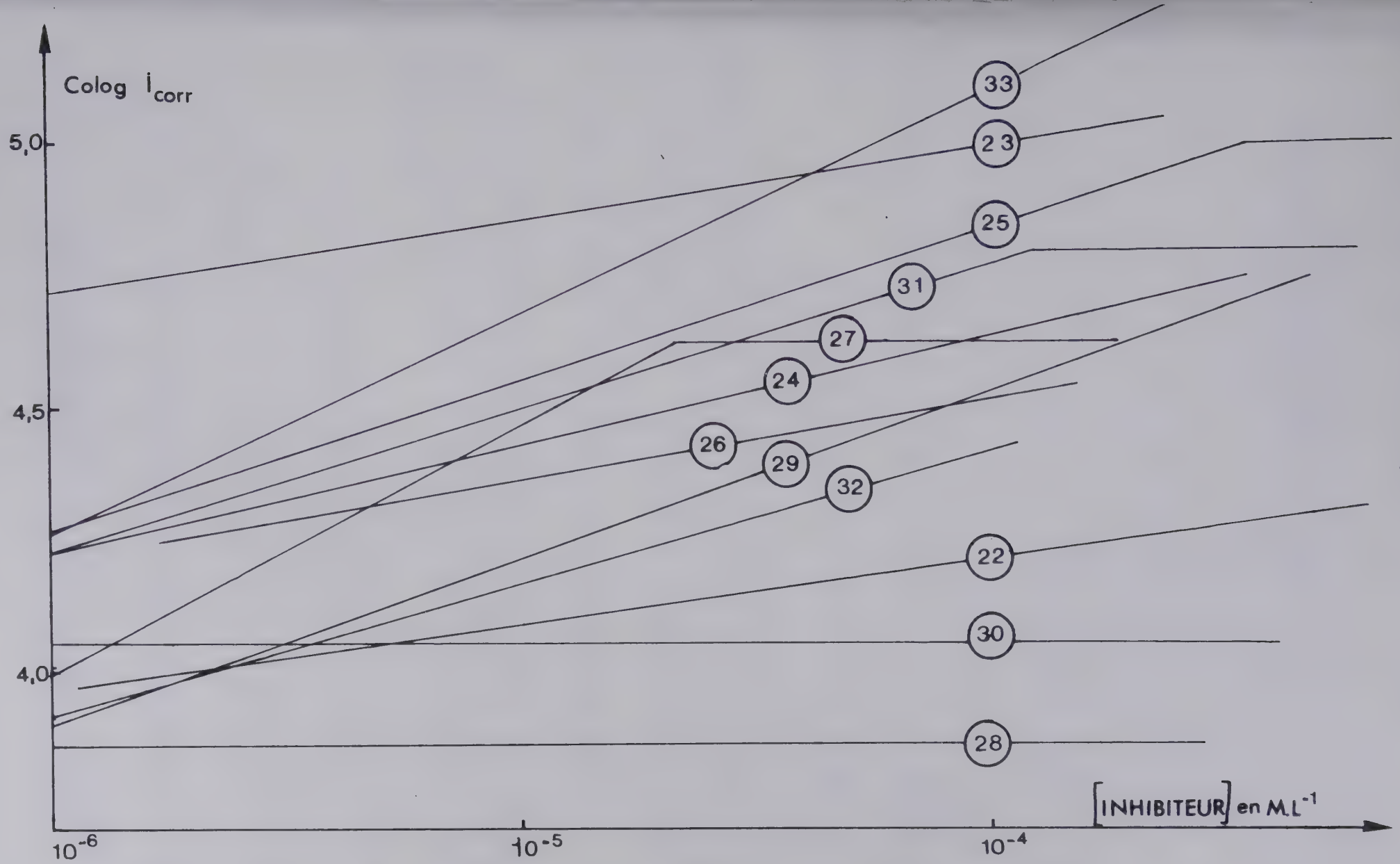


Figure 5 - Variations du courant de corrosion en fonction de la concentration des composés 22 à 33

I.5. - MODE D'ACTION DES INHIBITEURS PEU SOLUBLES (composés 16 à 21 et 34)

Une adsorption directe de l'inhibiteur hydrophobe insoluble à la surface du métal, selon la théorie des inhibiteurs filmants* ne peut se faire que sur les parties métalliques non recouvertes de sulfures. La protection du métal par ce mode de fixation peut être considérée comme faible.

L'efficacité de l'inhibiteur est alors probablement due à la fixation de la tête polaire protonée (nous sommes à pH = 4) sur les sites HS^- adsorbés à la surface métallique, la partie hydrophobe jouant alors le rôle de film protecteur.

L'aptitude pour de tels composés à passer en solution étant fortement dépendante de la structure moléculaire mais aussi de la température nous avons étudié successivement l'influence de ces deux paramètres.

I.5.1. - Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la température

Après nous être assuré qu'une élévation de température d'environ 20°C ne modifiait pas le processus électrochimique régissant la corrosion de l'éprouvette en acier N 80 (tableau n° 1), nous avons testé le composé 17 à différentes températures. Les résultats, rassemblés dans le tableau n° 2 et les figures 6 et 7 montrent :

- une augmentation de l'efficacité pour la température de 35°C **

- un changement d'allure de la courbe colog i_{corr} fonction de la concentration en inhibiteur. Il apparait une cassure à $6{,}3 \times 10^{-5}$ mole/litre, ce point singulier se retrouvant sur les courbes du même type pour les composés 18, 19 et 20.

I.5.2. - Modification des courbes d'efficacité en fonction de la structure des composés

1.5.2.1. - Quaternisation d'un des atomes d'azote

Nous avons augmenté la solubilité du composé 18 en quaternisant un des atomes d'azote par action du chlorure de n.butyle.

---

* inhibiteurs filmants : inhibiteurs qui se fixent directement à la surface du métal par leur tête polaire et forment un film protecteur avec leur queue hydrophobe.

** du fait de l'écart important entre les valeurs de i_b (en l'absence d'inhibiteur) à température ambiante et à 35°C nous avons dû, pour analyser l'effet de la température, ramener les intensités mesurées à des valeurs relatives.

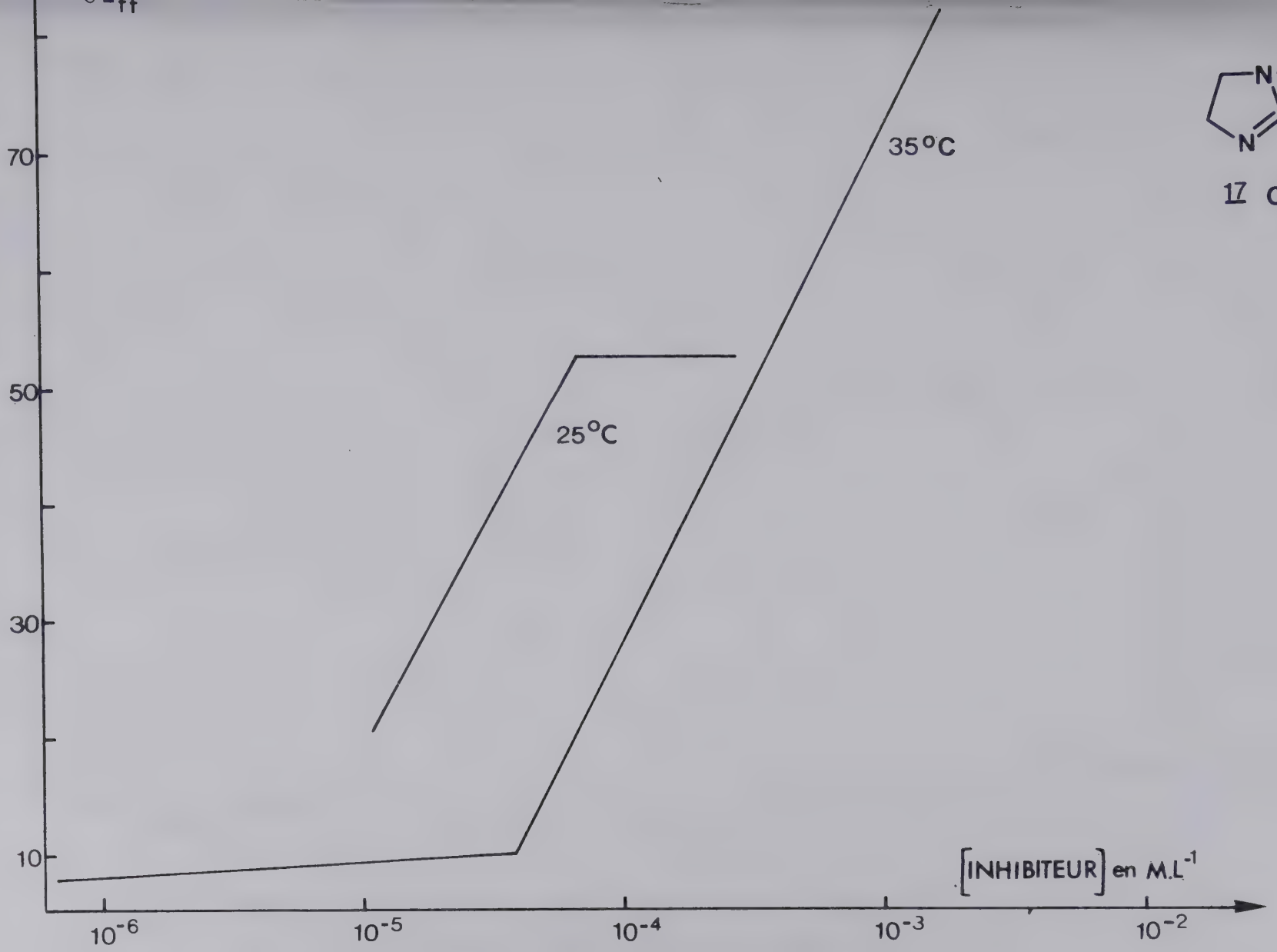
température de la cellule de mesure en °C	E_{corr} en mV/ECS	E_d en mV/ECS	i_b en A/cm^2	pente droite cathodique en mV/decade
20.6	-700	-700	$1.45.10^{-4}$	180
28.4	-700	-700	$1.75.10^{-4}$	180
35.2	-700	-700	$2.40.10^{-4}$	180
40.8	-710	-725	$1.75.10^{-4}$	180
45.6	-710	-723	$2.90.10^{-4}$	210
50.8	-710	-720	$4.95.10^{-4}$	242

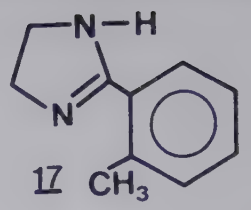
Tableau 1 - Variation des paramètres électrochimiques en fonction de la température de la cellule

E_{corr} : potentiel libre de corrosion
Ed : potentiel dynamique de corrosion
i_b : densité de corrosion en l'absence d'inhibiteur

concentration en inhibiteur en M/l	i_{corr} en A/cm^2	pourcentage efficacité $\frac{i_b - i_{corr}}{i_b}$
température ambiante (25°)		
0.00	$1.50.10^{-4}$	
$8.67.10^{-6}$	$1.25.10^{-4}$	17
$1.73.10^{-5}$	$1.13.10^{-4}$	25
$3.46.10^{-5}$	$1.13.10^{-4}$	25
$5.19.10^{-5}$	$1.00.10^{-4}$	34
$6.29.10^{-5}$	$8.50.10^{-5}$	44
$8.67.10^{-5}$	$7.00.10^{-5}$	53
$1.29.10^{-4}$	$7.00.10^{-5}$	53
$3.46.10^{-4}$	$7.50.10^{-5}$	50
température 35 °C		
0.00	$2.50.10^{-4}$	
$8.36.10^{-6}$	$2.30.10^{-4}$	8
$3.34.10^{-5}$	$2.15.10^{-4}$	14
$6.68.10^{-5}$	$2.25.10^{-4}$	10
$1.67.10^{-4}$	$1.40.10^{-4}$	44
$3.34.10^{-4}$	$1.13.10^{-4}$	55
$1.02.10^{-3}$	$8.50.10^{-5}$	66
$2.04.10^{-3}$	$5.00.10^{-5}$	80
$2.38.10^{-3}$	$7.50.10^{-5}$	70

Tableau 2 - Pouvoir inhibiteur du composé 17 à différentes températures





17

Figure 6 - Variations de l'efficacité inhibitrice du composé 17 en fonction de la concentration pour deux températures

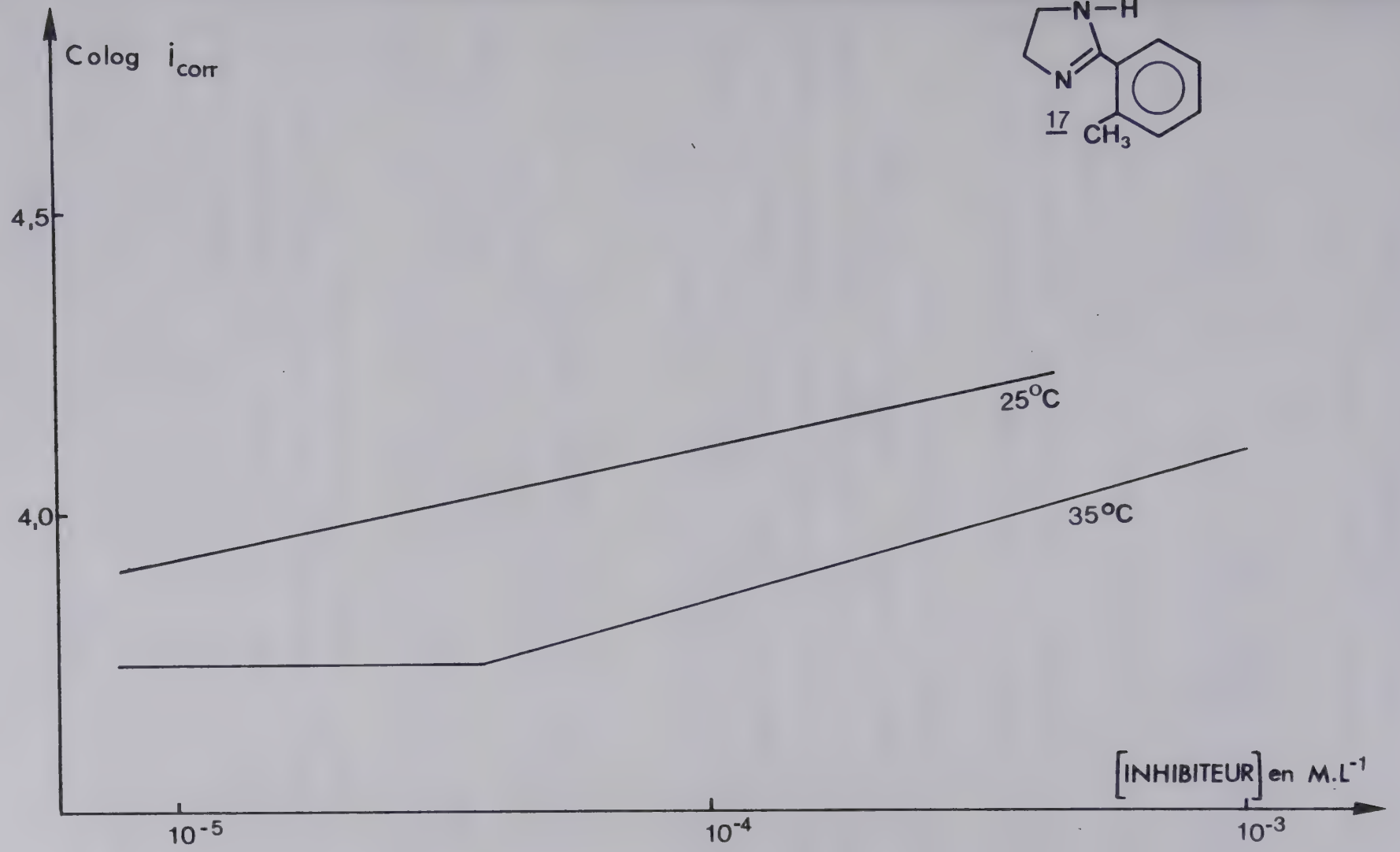


Figure 7 Variations du courant de corrosion du composé 17
en fonction de la concentration pour deux températures

Il est probable (16) que l'atome concerné est l'azote 3 du cycle imidazoline pour lequel le doublet est le plus disponible. Le composé 34 ainsi synthétisé ne présente plus de point singulier (figure 8). L'augmentation d'efficacité constatée peut provenir :

- de la modification de la tête polaire (cycle imidazoline), l'azote en 3 est maintenant quaternaire il peut se lier plus facilement avec les ions HS^- adsorbés à la surface du métal et réduire d'autant la vitesse de corrosion.
- de la présence d'une deuxième chaîne hydrophobe venant renforcer le pouvoir filmant de l'inhibiteur.
- d'une modification du mode d'adsorption. Le composé étant plus soluble, aux concentrations du test électrochimique il ne doit pas se micelliser.

I.5.2.2. - Modification de la structure de l'hétérocycle

Nous avons également testé un inhibiteur possédant une structure voisine de celle des Δ-2 imidazolines où l'atome d'azote en position 1 du cycle est remplacé par un atome d'oxygène. La molécule ainsi constituée est une Δ -2 oxazoline (composé 21, figure 9), elle possède une solubilité très supérieure à celle des composés précédemment étudiés. On peut constater que la courbe d'efficacité en fonction de la concentration ne présente pas de point singulier.

I.5.3. - Signification physique des variations observées

Nous pouvons résumer les principales observations que nous venons de rapporter de la manière suivante :

- une différence de comportement apparait dans l'activité inhibitrice des composés testés, différence qui semble liée aux variations de solubilité de ceux-ci .
- au-delà d'une certaine concentration un changement d'activité apparait : des composés au mauvais pouvoir inhibiteur deviennent efficaces.
- ce phénomène dépend de la température : des composés qui à température ambiante ne montrent pas de discontinuité dans leur courbe efficacité/concentration présentent un point singulier à température plus élevée.

Ces faits rapprochés de la nature amphiphile de la plupart des composés essayés, nous incitent à attribuer les phénomènes observés au comportement particulier en solution de ces composés batis sur le modèle "polaire-apolaire".

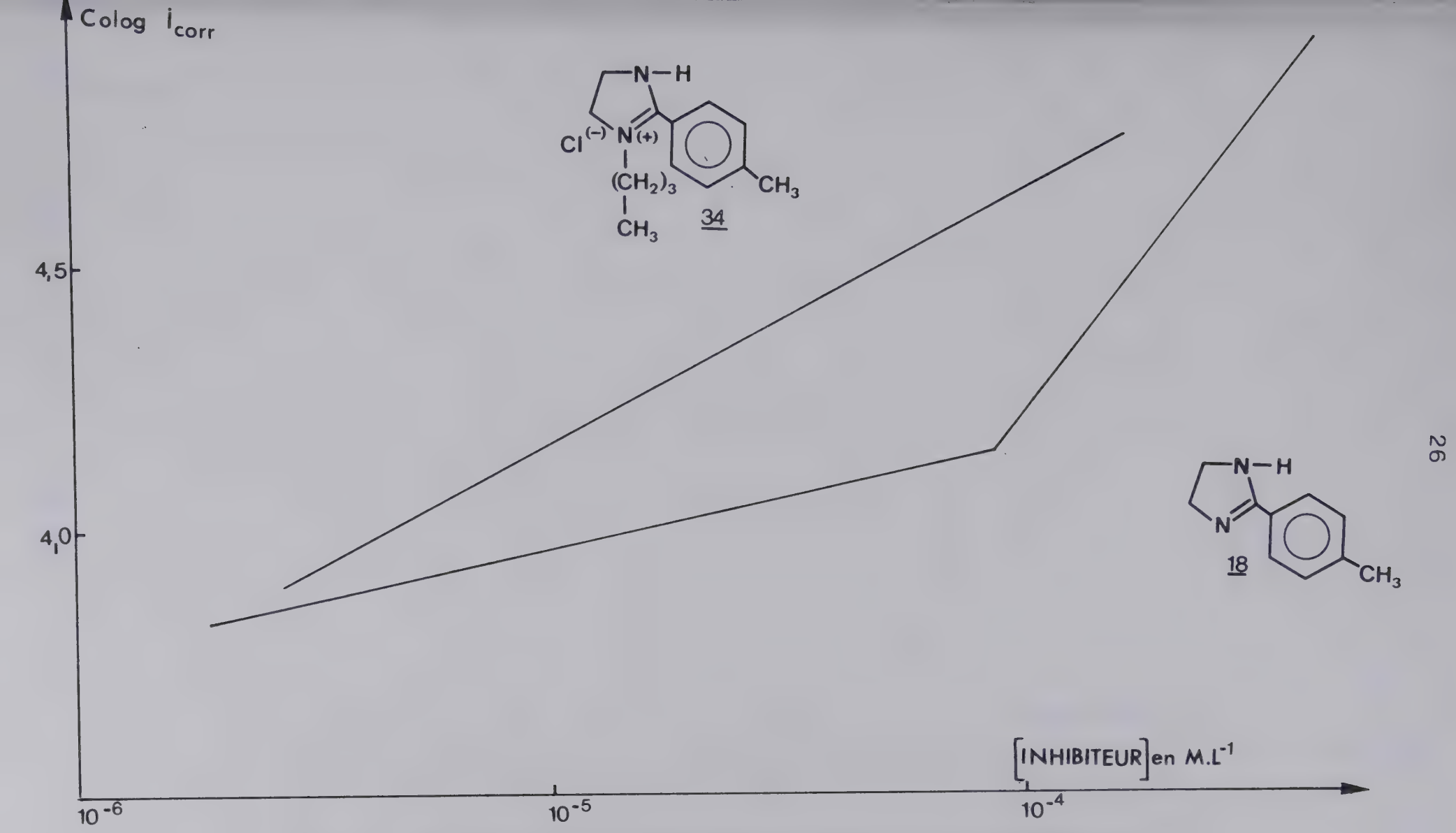


Figure 8 - Variations du courant de corrosion en fonction de la concentration des composés 18 et 34

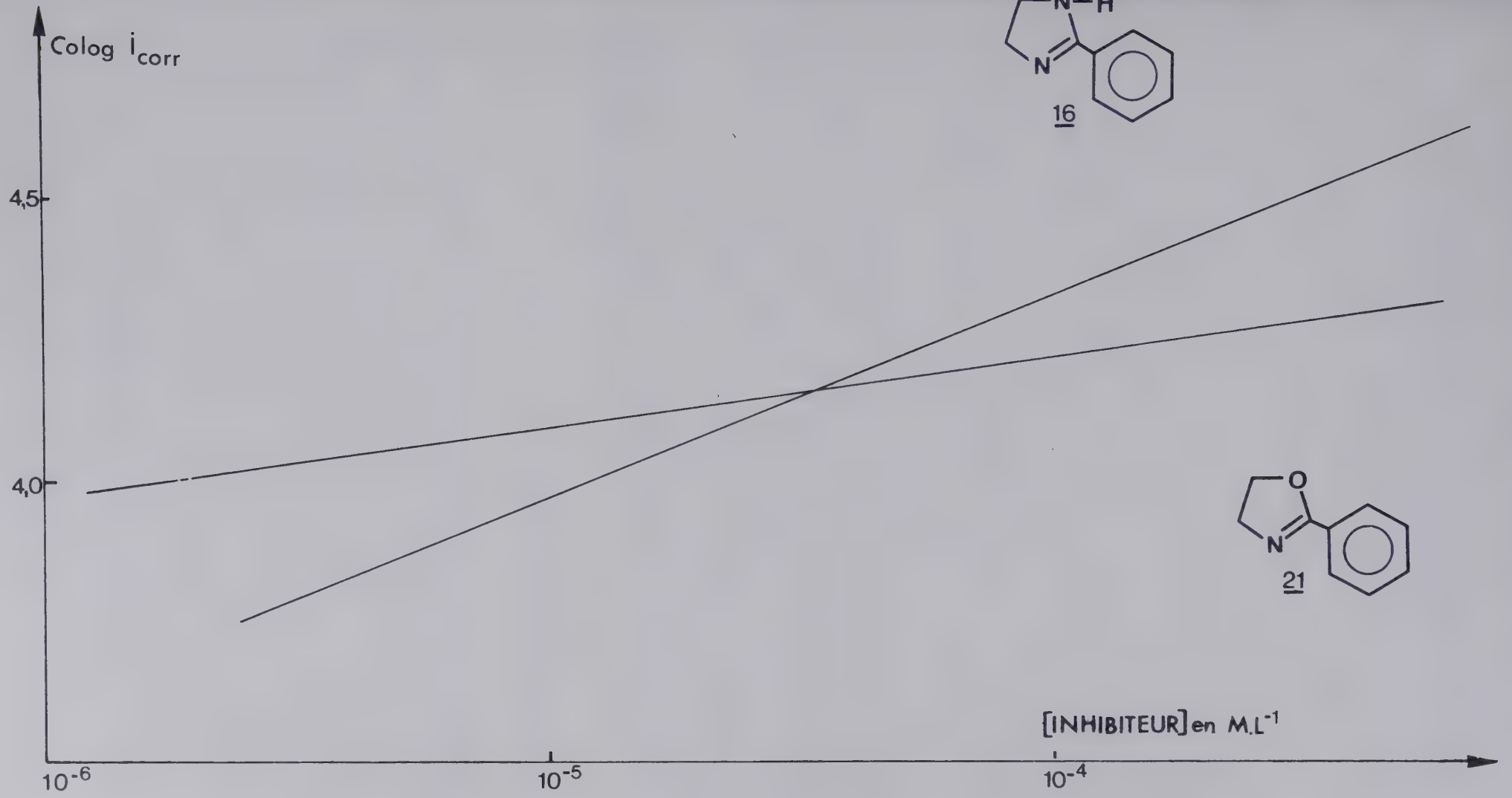


Figure 9 - Variations du courant de corrosion en fonction de la concentration des composés 16 et 21

Les "amphiphiles", on le sait, s'associent dans l'eau au-delà d'une certaine concentration (c.m.c.) pour former des micelles. Cette micellisation ne se produit qu'au dessus d'une température particulière dite température de KRAFFT (17). Examinons ces deux paramètres qui sont fondamentaux dans la chimie des tensioactifs.

I.5.3.1. - Notion de point ou température de KRAFFT

La solubilité d'un tensioactif est très faible au-dessous d'une température appelée point de KRAFFT, mais, passée cette température, elle augmente considérablement de sorte que presque toutes les solutions eau-tensioactif deviennent limpides (18). Selon SHINODA et coll. (19) cette température particulière du diagramme des phases est le point de fusion du tensioactif hydraté, celui-ci fond et se dissout dans l'eau sous forme de micelles.

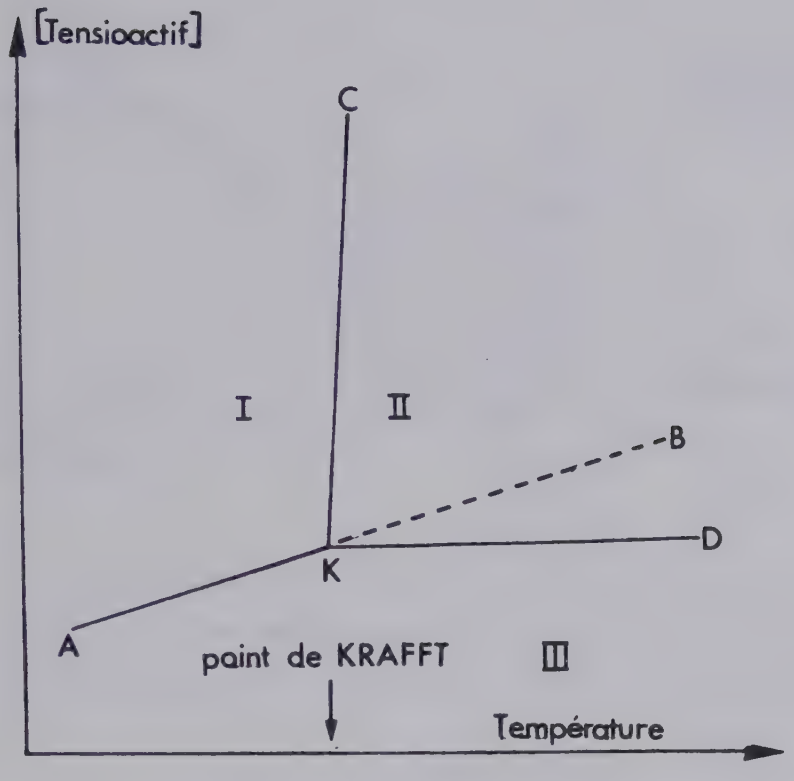
Nous avons schématisé le diagramme de phase d'un tensioactif au voisinage du point de KRAFFT (figure 10). Celui-ci permet de constater qu'il n'y aura de mesures effectives de c.m.c. (franchissement de la courbe KD) que pour des températures d'expériences supérieures à la température de Krafft du composé étudié.

D'autre part si l'on assimile le point de Krafft au point de fusion du composé hydraté, il sera possible, pour une série homologue de tensioactif, de relier les points de Krafft aux points de fusions des produits non hydratés (20, 21).

I.5.3.2. - Notion de concentration micellaire critique (c.m.c.)

Lorsqu'une molécule de tensioactif constituée comme nos produit d'une tête polaire et d'une queue lipophile est progressivement dissoute dans l'eau il se forme tout d'abord une solution vraie contenant des molécules isolées. Ces molécules vont avoir tendance à se rassembler à la surface de la solution, la partie hydrophobe se couchant à l'interface air-eau pour présenter le moins de surface de contact possible avec les molécules d'eau. La présence de ces molécules concentrées à l'interface air-eau se traduit par une pression de surface qui s'oppose à la tension superficielle de la solution, d'où un abaissement de cette dernière.

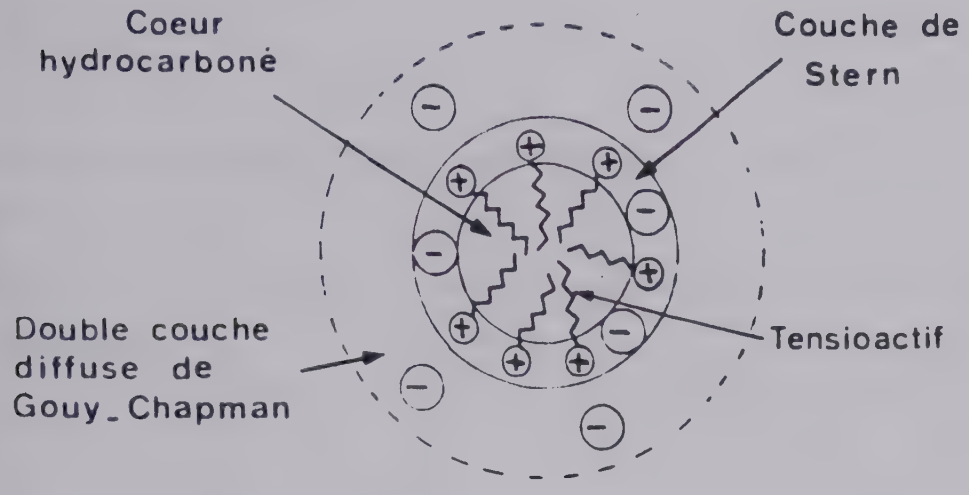
Si l'on continue à ajouter la substance tensioactive, à partir d'une certaine concentration dite concentration micellaire critique (c.m.c.)



Région I : tensioactif hydraté : solution + précipité
Région II : solution micellaire
Région III : solution de monomère
A-K-B : courbe de solubilité du monomère
K-D : courbe de c.m.c.
K-C : courbe quasi-verticale de fusion du composé hydraté

Figure n° 10 - diagramme de phase d'un tensioactif dans l'eau au voisinage de son point de KRAFFT

les molécules introduites se rassemblent en agrégats, les queues hydrophobes vers l'intérieur pour présenter, comme dans le cas d'une solution vraie, le minimum de surface de contact avec l'eau. Ces agrégats sont appelés micelles :



Le passage par la c.m.c. se traduira par une rupture de continuité des propriétés physiques de la solution en fonction de la concentration. Cette brusque variation est utilisée pour mesurer les valeurs de c.m.c.

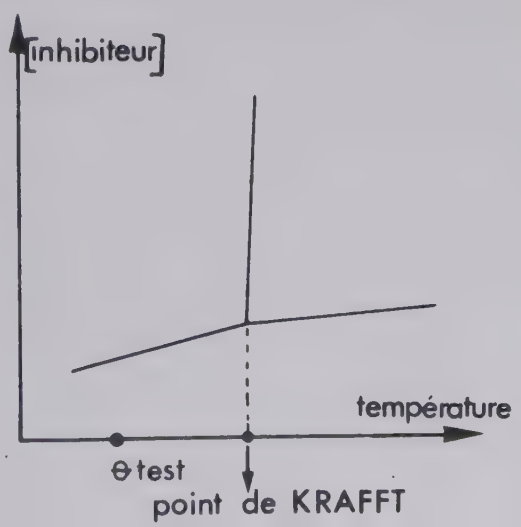
I.5.3.3. - Interprétation des variations observées

Nous avons mesuré certaines températures de KRAFFT et valeurs de c.m.c. pour les composés de la série étudiée (tableaux 3 et 4). Comme il est difficile d'envisager de telles mesures dans le milieu corrosif complexe utilisé, nous avons opéré dans l'eau pure. Nous admettrons que les résultats obtenus restent comparables entre eux dans le milieu corrosif.

Compte tenu des variations d'efficacités observées pour les composés 16 à 21 et des constantes mesurées nous avons pu schématiser le mode d'action de ces inhibiteurs.

Les composés qui sont testés à une température inférieure à celle de leur point de KRAFFT n'ont pas ou peu d'efficacité à cette température (cas du composé 17) :

pas d'efficacité de l'inhibiteur
à la température du test électrochimique



Composés	19	16	18	20	17
Températures de Krafft en °C	———	24	———	———	36
Point de fusion en °C	48	117	185	188	191

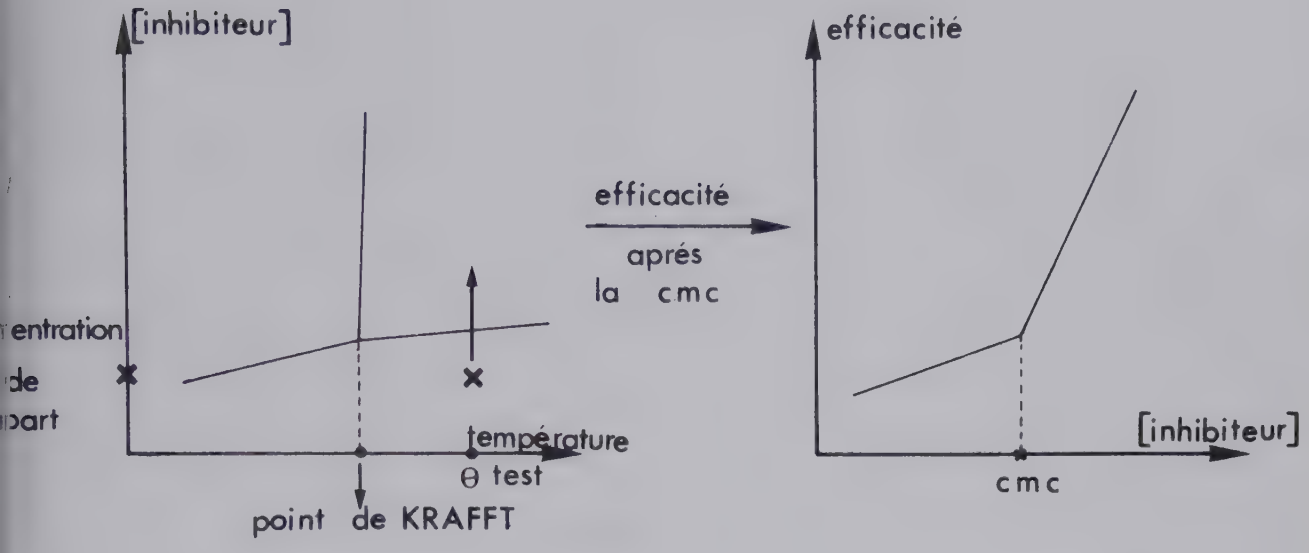
Tableau 3 - Températures de Krafft et points de fusion des composés 16 à 20

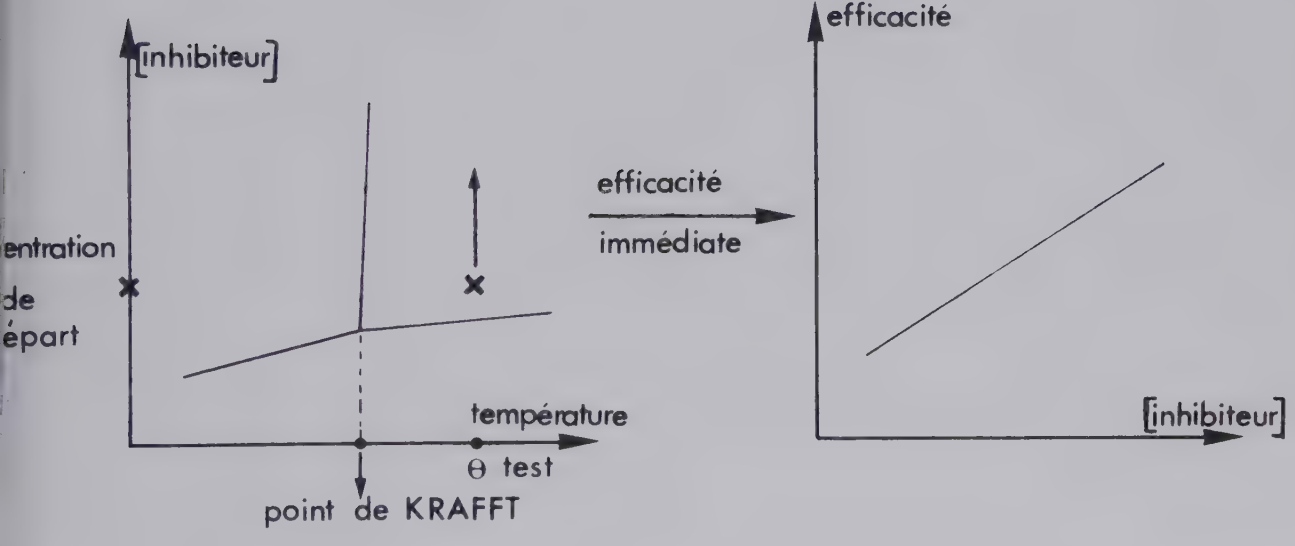
composés	19	16	18	20	17
c.m.c. en $M.L^{-1}$	———	———	$6,0.10^{-5}$ ↕ $7,5.10^{-5}$	$2,0.10^{-6}$	$6,5.10^{-5}$ à 41 °C
point d'inflexion en $M.L^{-1}$	$2,5.10^{-5}$	———	$9,5.10^{-4}$	$8,0.10^{-6}$	$6,7.10^{-5}$ à 35 °C

Tableau 4 - c.m.c. des composés 16 à 20 et points d'inflexion des courbes

$$\text{colog } i_{corr} = f\left[\text{inhibiteur}\right]$$

Quand la température du test électrochimique est supérieure à celle du point de KRAFFT, l'efficacité du composé est conditionnée par la valeur de sa concentration micellaire critique , il ne devient efficace que pour des concentrations supérieures à la c.m.c. :





Les composés 18 et 20 qui, si l'on se réfère (20,21) à leur point de fusion (tableau 3), doivent avoir des points de KRAFFT compris entre 24 et 36°C, c'est-à-dire voisins de la température du test électrochimique, se comportent comme les composés 16 et 19 suivant le 2ème cas de figure.

D E U X I E M E P A R T I E

CORRELATIONS

Le problème de l'établissement de relations entre l'activité et la structure de molécules organiques a été particulièrement étudié en chimie thérapeutique. Dans ce domaine en effet, on a pu établir qu'il faut tester plus de 3500 molécules en moyenne avant d'en trouver une qui présente une activité suffisante pour pouvoir être commercialisée. Il est donc intéressant, pour orienter les synthèses vers la fabrication de produits présentant une activité médicamenteuse, d'essayer de corréler structure et activité. Plusieurs types de corrélations ont ainsi été mis au point et ont permis d'arriver aux résultats espérés. Actuellement, certains médicaments résultent de légères modifications structurales prévues par les équations de corrélation.

L'action d'un inhibiteur de corrosion pouvant être considérée comme résultant d'interactions "molécules-macrostructures" à l'image des interactions "molécules médicamenteuses - récepteurs", nous avons pensé qu'il était raisonnable de transposer à notre problème les méthodes d'optimisation utilisées pour la recherche pharmaceutique.

II.1. - *INTERACTIONS "MOLECULES MEDICAMENTEUSES-RECEPTEURS". CORRELATIONS ENTRE ACTIVITE PHARMACOLOGIQUE ET PARAMETRES STRUCTURAUX*

II.1.1. - Interactions drogue-récepteur

Les interactions entre une drogue et un récepteur peuvent être considérées comme correspondant à la formation d'un complexe transitoire entre de petites molécules et une ou plusieurs grosses molécules. On peut alors concevoir l'action d'un médicament comme résultant d'interactions physicochimiques simples assimilables à une ou des réactions chimiques.

L'activité pharmacologique dépend donc des propriétés physicochimiques des deux entités et il existe un certain nombre de relations permettant l'établissement de corrélations entre ces propriétés et l'activité : ce sont les relations linéaires d'enthalpie libre.

II.1.2. - Base théorique des corrélations (DUPERRAY (22))

Si l'on désigne la drogue par D, le récepteur par R et le complexe drogue-récepteur par DR on peut admettre que la "réponse biologique" est gouvernée par le processus :

$$D + R \xrightarrow{K} D\,R$$

Deux théories peuvent alors être considérées.

II.1.2.1. - Théorie de l'occupation

La réponse biologique est proportionnelle au nombre de sites occupés par D sur le récepteur, la constante est alors une constante d'équilibre K_e :

$$D + R \xrightarrow{K_e} DR$$

Dans ce processus la variation d'énergie libre standard du système $\Delta G°$ caractérise la facilité avec laquelle se produit l'interaction et traduit donc la proportion de sites occupés sur le récepteur. On peut écrire :

$$\Delta G° = - RT \; Ln K_e$$

$$\text{avec } K_e = \frac{[DR]}{[D]\cdot[R]}$$

II.1.2.2. - Théorie de la vitesse

On admet dans cette théorie que l'efficacité pharmacologique est proportionnelle à la vitesse de formation de DR :

$$D + R \xrightarrow{K_v} D\,R$$

La constante est ici une constante de vitesse.
On considère alors la variation d'énergie libre entre l'état initial et l'état d'activation par lequel doit passer le système pour que la réaction se produise.

$\Delta G°$ étant la variation d'énergie libre d'activation standard (ou barrière de potentiel) caractérisant la probabilité de réaction, la vitesse de réaction s'écrit :

$$\Delta G°^{*} = - RT \; Ln \left(K_v \times \frac{kT}{h}\right)$$

K_v = constante de vitesse de la transformation
k = constante de Boltzmann
h = constante de Planck

On voit que ces équations sont toutes les deux de la forme :

$$\Delta G^\circ = m \times \text{Ln } K + n$$

ou $$\text{Ln } K = m' \times \Delta G^\circ + n'$$

Cette relation générale peut être présentée de manières différentes selon que l'on travaille à dose (concentration) constante et réponse de grandeur variable ou à activité constante et dose variable.

II.1.2.3. - Représentation de l'activité

A dose ou concentration en drogue constante l'activité A est équivalente à la constante K. On a :

$$\text{Ln } A = m'' \times \Delta G^\circ + n''$$

A réponse biologique donnée on peut montrer que la mesure de l'activité est alors 1/C, inverse de la concentration en drogue nécessaire pour obtenir l'effet souhaité. Plus C est faible, plus la drogue est active. L'équation devient :

$$\text{Ln}A = \text{Ln} \frac{1}{C} = m''' \times \Delta G^\circ + n'''$$

On peut également remarquer que la variation d'enthalpie libre d'un système entre un état 1 et un état 2 est la somme algébrique des variations individuelles d'enthalpie libre de tous les éléments du système. Il est donc possible de diviser ΔG en autant de morceau qu'on le désire à condition que chaque fragment ait une signification physique.

L'expression mathématique donnant l'activité en fonction de l'enthalpie libre peut se mettre sous la forme suivante :

$$\text{Ln}A = a_p\, p + a_q\, q + a_r\, r + \cdots$$

ou p, q et r sont des paramètres physicochimiques du système étudié.

Pour une série donnée, en prenant une drogue D_o comme référence commune à tous les éléments de la série :

$$\text{Ln}A_i - \text{Ln}A_o = a_p(p_i - p_o) + a_q(q_i - q_o) + a_r(r_i - r_o)$$

ou encore :

$$d\text{Ln}A = a_p d_i p + a_q d_i q + a_r d_i r + \cdots$$

- $d_i p$, $d_i q$, $d_i r$... représentent les variations des paramètres p, q, r, dues au substituant i par rapport à la valeur qu'ils ont pour la drogue de référence.
- d LnA représente l'effet du substituant i sur la valeur du logarithme de l'activité.

II.1.2.4. - Remarques

- Très souvent les corrélations obtenues n'obéissent pas à cette relation homogène de degré 1 ; un des paramètres peut figurer au second degré.

- L'établissement de telles corrélations est soumis à deux limitations fondamentales :

- tous les produits doivent provoquer le même type de réponse.
- tous les produits doivent appartenir à une famille chimique homogène.

II.1.3. - *Choix des paramètres*

Les paramètres représentant les propriétés physicochimiques utilisées dans les corrélations sont de plusieurs types. On distingue en général quatre familles.

II.1.3.1. - Paramètres de solubilité, de lipophilie ou d'hydrophobie

Leur fonction est double. Ils ont d'une part un rapport étroit avec le transport de la molécule active jusqu'au récepteur et traduisent la probabilité qu'a la molécule d'atteindre ce dernier. Ils représentent d'autre part les possibilités d'attraction et d'interaction entre structures hydrophobes de la molécule active et du récepteur.

Ces paramètres: coefficient de partage P, paramètre π de HANSCH, solubilité, masse molaire, nombre d'atomes de carbone, paramètre chromatographique, parachor (23) et pouvoir tensioactif... etc... figurent souvent au second degré dans les corrélations.

II.1.3.2. - Paramètres électroniques empiriques

Ces paramètres : constante σ de HAMMETT (24), pKa...., sont destinés à représenter l'effet électronique d'un substituant sur la variation $\Delta G°$ correspondant à l'interaction molécule active-récepteur.

II.1.3.3. - Paramètres électroniques non empiriques

Ils représentent la capacité de donner ou recevoir un électron : affinité électronique, potentiel d'ionisation ..... etc ....

II.1.3.4. - Paramètres stériques

Ils traduisent l'influence de la taille et de la forme du substituant sur les propriétés physicochimiques de la molécule (constante de TAFT (25)).

II.1.4. - Etablissement des corrélations

Deux modèles de corrélations sont particulièrement utilisés:

- le modèle de HANSCH (26)
- le modèle de FREE et WILSON (27)

II.1.4.1. - Modèle de HANSCH

Hansch propose de fractionner le terme ΔG° de l'expression

$$\text{Ln } 1/C = m''' \times \Delta G^\circ + n'''$$

en trois parties :

ΔG°_1 correspondant à la variation d'énergie libre attribuée aux facteurs de liaisons hydrophobes.

ΔG°_2 correspondant à la variation d'énergie libre pouvant être attribuée aux facteurs électroniques (répartition des charges).

ΔG°_3 correspondant à la variation d'énergie libre attribuée à l'influence de la géométrie des réactifs

On aboutit ainsi à une expression du type :

$$\text{Ln } 1/C = a\pi^2 + b\pi + c\sigma + dE_s + \text{constante}$$

dans laquelle :

-) C est la concentration nécessaire pour obtenir un taux d'efficacité donné

-) π est la constante de HANSCH, elle traduit l'hydrophobie de la molécule et s'exprime de la façon suivante :

$$\pi_i = \log P_i/P_o$$

P_i : coef. de partage eau/octanol de la molécule

P_o : coef. de partage de la molécule de référence

-) σ est la constante électronique de HAMMETT

-) E_s : une constante stérique

Une analyse de régression donne les valeurs des différents coefficients et une étude statistique permet de vérifier que l'équation trouvée est significative.

II.1.4.2. - Modèle de FREE et WILSON

Elle procède d'une idée légèrement différente basée sur "l'additivité des contributions de chaque fragment d'une molécule à l'activité totale".

Le système proposé permet à la fois :

- une corrélation activité - structure
- une optimisation des résultats débouchant sur la réalisation d'une molécule homologue de celles qui ont servi à établir la corrélation, mais présentant une efficacité supérieure. L'équation générale de ce modèle traduit l'additivité des contributions.

$$Y = \rho + \Sigma a_i X_i$$

Y = grandeur ou activité considérée
ρ = contribution du squelette de la molécule à l'activité
a_i = contribution mathématique à l'activité du $i^{ème}$ substituant
X_i = coefficient égal à 1 si le substituant est présent, à 0 s'il est absent et à 0,5 si le substituant n'existe que dans un des énantiomorphes d'un mélange racémique.

L'activité est mesurée pour les différentes molécules étudiées dans les mêmes conditions de température, de concentration et de solvant.

II.2. - *CORRELATIONS - POUVOIR INHIBITEUR - STRUCTURE MOLECULAIRE*

L'influence de la structure moléculaire sur le pouvoir inhibiteur en milieu saumure sulfurée n'a été que peu étudiée et en aucun cas les résultats obtenus n'ont dépassé le stade du classement.

- ROSENFEL'D et ses co-auteurs (28) classent les butylamines suivant leur pouvoir inhibiteur croissant dans l'ordre

dibutylamine < tributylamine < monobutylamine < ammonium quaternaire

Selon HACKL (29) les benzylamines peuvent, également en milieu sulfurique contenant de l'H_2S, être classées par ordre d'efficacité croissante :

monobenzylamine < dibenzylamine < tribenzylamine.

EFIMOVA (30) a constaté que l'efficacité inhibitrice des hydroxyéthyl alkylimidazolines augmentait en milieu sulfhydrique avec le nombre de carbones de la chaîne alkyle.

En milieu acide autre que sulfhydrique ALTSYBEEVA et coll. (31) ont pu établir certaines corrélations à un seul paramètre entre le pouvoir inhibiteur d'amines aliphatiques et d'anilines avec les constantes :

σ^* constante de TAFT
σ constante de HAMMETT
I potentiel d'ionisation

A partir des mêmes résultats de corrosion une autre approche du phénomène a été proposée par notre Laboratoire (32). En partant de l'hypothèse que la protection des surfaces métalliques pouvait résulter à la fois :

- de la fixation de la molécule inhibitrice par sa tête polaire (action sur le mécanisme de corrosion).
- du pouvoir filmant de la chaîne lipophile,

le pouvoir inhibiteur a été corrélé à l'hydrophobie de la molécule avec un très bon coefficient de corrélation.

II.2.1. - *Corrélations suivant l'équation de HANSCH*

Nous avons travaillé à concentration en inhibiteur constante et nous n'avons fait intervenir dans nos corrélations qu'un seul paramètre relatif à l'hydrophobie des molécules étudiées.

Dans les deux premières séries nous avons utilisé le facteur hydrophobe f de NYS et REKKER (33) dérivé de celui de HANSCH mais tenant compte des interactions intramoléculaires et permettant d'approcher avec plus de sécurité l'hydrophobie des molécules. Tout comme le facteur π, ce dernier présente la même propriété d'additivité et permet, grâce aux tables de valeurs fragmentales très complètes établies par ces auteurs d'évaluer de façon empirique l'hydrophobie (ou le coefficient de partage) des molécules aliphatiques, aromatiques, ainsi que des hétérocycles à caractère aromatique.

On peut alors écrire :

$\log P = \Sigma f$ des différents fragments de la molécule

P = coefficient de partage octanol/eau.

Dans la troisième série étudiée nous avons mesuré, pour des conditions expérimentales déterminées, le temps de rétention en chromatographie liquide haute pression des différents composés de la série. Ce temps de rétention est proportionnel au coefficient de partage (34, 35, 36) octanol/eau. Il traduit, de la même manière que le coefficient π de HANSCH ou f de NYS et REKKER l'hydrophobie des molécules.

II.2.1.1. - Série des amidoamines (composés 1 à 6)

-) Exemple de calcul de l'hydrophobie pour le composé 2

$$CH_3-(CH_2)_6-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2NH_2$$

$$f_2 = f_{CH_3} + 10\, f_{CH_2} + f_{>C=O} + 2\, f_{N-H} + f_{NH_2}$$

$$f_2 = 0,702 + 10 \times 0,527 - 1,69 - 2 \times 1,864 - 1,38$$

$$f_2 = -0,826$$

-) La fluctuation du courant de corrosion i_b en l'absence d'inhibiteur étant trop importante d'un composé à l'autre, chaque intensité mesurée a été ramenée à un pourcentage d'efficacité suivant la formule :

$$P = \frac{i_b - i_{corr}}{i_b} \times 100$$

La réponse traduisant le degré de protection du métal est alors la suivante :

réponse corrosion : log P/100-P

Les différentes valeurs de f ainsi que les logarithmes des rapports P/100-P sont rassemblés dans le tableau n° 5.

L'équation de corrélation dérivée de celle de HANSCH s'écrit :

$$\log \frac{P}{100-P} = a f^2 + bf + c \qquad (I)$$

Nous avons essayé également une corrélation du premier degré avec le même paramètre :

$$\log \frac{P}{100-P} = a f + b \qquad (II)$$

Les valeurs de a et b ainsi que des coefficients de corrélation et des coefficients de sécurité sont rassemblées dans le tableau 6. Pour les deux concentrations étudiées, la corrélation la plus significative est l'équation parabolique (I). Ceci signifit, pour cette série de composés, que l'efficacité inhibitrice est contrôlée et limitée par le nombre d'atome de carbone de la chaîne hydrophobe (d'un composé à l'autre la variation de f est due uniquement à la variation du nombre de CH_2). Cette efficacité passe par un maximum puis décroit rapidement quand le nombre de carbones de la chaîne continue à augmenter :

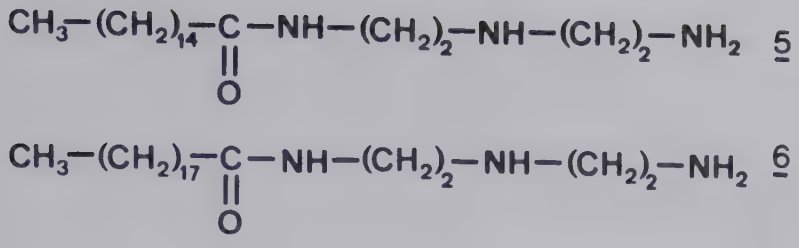
l'efficacité du composé 6 est nulle à 10^{-5} M.l^{-1}, elle est de 50% pour le composé 5 à la même concentration alors que l'on passe de 5 à 6 en ralongeant la chaîne aliphatique de 3 groupements CH_2 :

composés	f	f^2	log P / 100 - P [Inhibiteur] 10^{-5} M.L^{-1}	log P / 100 - P [Inhibiteur] 10^{-4} M.L^{-1}
1	-3.98	15.84	-0.22	0.95
2	-0.82	0.68	-0.60	-0.47
3	0.75	0.57	-0.30	0.40
4	2.33	5.45	0.18	1.02
5	3.39	11.49	-0.05	0.90
6	4.97	24.72	——	0.00

Tableau 5 - Hydrophobie (f) et efficacité des composés 1 à 6

équation	a	b	c	coefficient correlation	coefficient sécurité
	concentration en inhibiteur 10^{-5} $M.L^{-1}$				
$\log \frac{P}{100 - P} = af^2 + bf + c$ (I)	0.03	0.07	-0.40	0.83 avec 5 composés	90
$\log \frac{P}{100 - P} = bf + c$ (II)	——	0.05	-0.21	0.51	0
	concentration en inhibiteur 10^{-4} $M.L^{-1}$				
$\log \frac{P}{100 - P} = af^2 + bf + c$ (I)	0.08	0.09	0.01	0.81 avec 6 composés	95
$\log \frac{P}{100 - P} = bf + c$ (II)	——	0.04	0.55	0.19	0

Tableau 6 - Equations de corrélation pour les composés 1 à 6



5

6

II.2.1.2. - Série des (amino-2 éthyl)-1 alkyl-2 Δ 2 imidazolines (composés 7 à 15)

Les valeurs des incréments de NYS et REKKER ne permettent pas le calcul de l'hydrophobie pour des cycles n'ayant pas un caractère aromatique. Il nous était donc impossible de calculer la contribution apportée à l'hydrophobie par le cycle imidazoline. Pour pouvoir établir une corrélation pouvoir inhibiteur - hydrophobie, nous avons admis que la contribution de la tête polaire avait la même valeur quelle que soit la molécule de la série.

Dans cette corrélation le pouvoir inhibiteur des composés est représenté par le cologarithme de l'intensité de corrosion pour une concentration en inhibiteur donnée. Toutes les valeurs qui ont permis d'établir les corrélations :

$$(\text{colog } i_{corr})\ [\text{inhibiteur}] = a\ f^2 + bf + c \qquad (I)$$

$$(\text{colog } i_{corr})\ [\text{inhibiteur}] = af + b \qquad (II)$$

sont rassemblées dans les tableaux 7 et 8.

Comme dans le cas précédent, la meilleure corrélation est une équation parabolique. Cependant, pour les concentrations élevées (10^{-4} M.l^{-1}), l'équation linéaire prend une certaine signification. Celà peut s'expliquer par le fait que la chaîne latérale du composé de masse moléculaire la plus élevée ne possède pas un nombre d'atomes de carbone suffisant pour diminuer son efficacité par rapport au composé précédent et, dans ce cas, la courbe efficacité - structure moléculaire (nombre d'atome de carbone) n'a pas atteint son maximum.

A cette concentration de 10^{-4} M.l^{-1}, un certain nombre de composés sont à la limite de leur efficacité (formation d'un palier - voir figure 4); ils peuvent fausser la corrélation pour cette concentration.

composés	f	f^2	colog i_{corr} [Inhibiteur] 10^{-5} M.L^{-1}	colog i_{corr} [Inhibiteur] 10^{-4} M.L^{-1}
7	2.28	5.22	4.66	4.97
8	3.37	11.14	4.72	5.15
9	3.69	13.61	4.93	5.00
10	4.92	24.19	4.59	4.80
11	5.45	29.65	4.83	5.97
12	5.97	35.66	4.96	5.73
13	7.03	49.36	4.46	5.72
14	7.55	57.05	4.83	5.16
15	8.08	65.29	5.08	5.60

Tableau 7 - Valeurs de l'hydrophobie des composés 7 à 15 et intensités de corrosion pour différentes concentrations en inhibiteur

équation	a	b	c	coefficient correlation	coefficient sécurité
	concentration en inhibiteur= 10^{-5} M/l				
colog i_{corr}= af^2 + bf + c (I)	-0.011	0.010	4.75	0.57	90
colog i_{corr}= bf + c (II)		0.026	4.64	0.26	0
	concentration en inhibiteur= 10^{-4} M/l				
colog i_{corr}= af^2 + bf + c (I)	-0.003	0.420	4.04	0.58	90
colog i_{corr}= bf + c (II)		0.110	4.74	0.54	90

Tableau 8 - Equations de corrélation pour les composés 7 à 15

II.2.1.3. - Série des phényl-2 Δ 2 imidazolines (composés 16 à 20)

Nous n'avons pas utilisé les constantes fragmentales f pour cette série de produits. En effet, le cycle imidazoline n'a pas un caractère aromatique et il est donc impossible d' utiliser les valeurs de NYS et REKKER pour calculer son hydrophobie. De plus, pour un substituant donné, la valeur f est la même quelle que soit sa position de substitution sur un cycle aromatique. Ceci entraine une imprécision sur le calcul de l'hydrophobie d'un tel cycle substitué. Nous avons donc cherché à déterminer les coefficients de partage de ces molécules.

La mise en oeuvre d'une méthode de mesure directe de la partition de nos composés entre une phase octanol et une phase aqueuse, est cependant difficile à réaliser . En effet l'octanol et l'eau s'émulsifient rapidement et les produits étudiés sont susceptibles de stabiliser l'émulsion. Ces produits sont de plus faiblement solubles dans l'eau, ce qui rend difficile la mesure précise des concentrations. Nous avons alors eu recours à une mesure indirecte de ces coefficients.

Les travaux d'HAGGERTY (34), HANSCH et col. (35,36) ont montré, pour une série de nitroso-urées l'interdépendance des temps de rétention mesurés en chromatographie liquide haute pression sur une colonne phase inverse (silice greffée C_{18}) et les coefficients de partage octanol/eau.

Cette méthode de détermination de l'hydrophobie des molécules est d'une mise en oeuvre aisée et nous l'avons utilisée pour les composés 16 à 21 (voir tableaux 9, 10 et 11).

Deux équations de corrélation ont été envisagées :

$$(\text{colog } i_{corr})\ [\text{inhibiteur}] = a\ t_r^2 + b t_r + c \qquad (I)$$

$$(\text{colog } i_{corr})\ [\text{inhibiteur}] = b\ t_r + c \qquad (II)$$

t_r = temps de rétention en minutes

Seule la corrélation (I) est significative. Elle nous a permis de prévoir avec une erreur inférieure à 10% l'intensité de corrosion obtenue après addition dans le milieu corrosif de l'inhibiteur 21 à une concentration de 5×10^{-5} et 10^{-4} $M.l^{-1}$ Ce dernier, une oxazoline appartient à une famille voisine de celle des composés ayant servi à établir les corrélations.

Pour les trois séries de composés on peut constater que le paramètre d'hydrophobie est élevé au carré dans les équations de corrélations. L'utilisation mathématique de ce paramètre peut s'expliquer, du moins pour les deux premières séries : une limitation de l'efficacité inhibitrice, passée une certaine valeur de l'hydrophobie (liée au nombre d'atomes de

mposés	t_r en minute	t_r^2	colog i_{corr} [Inhibiteur] 5.10^{-5} M.L^{-1}	colog i_{corr} [Inhibiteur] 10^{-4} M.L^{-1}
	5.60	31.36	4.13	4.33
	7.20	51.84	3.99	4.00
	7.50	56.25	4.05	4.22
	5.50	30.25	4.10	4.28
	7.70	59.29	4.13	5.12

Tableau 9 - Temps de rétention en chromatographie liquide haute pression des composés 16 à 20 et intensités de corrosion à différentes concentrations

équation	a	b	c	coefficient correlation	coefficient sécurité
	concentration en inhibiteur 5.10^{-5} M.L^{-1}				
$\text{colog } i_{corr} = at_r^2 + bt_r + c$ (I)	0.60	-7.77	26.75	0.87	90
$\text{colog } i_{corr} = bt_r + c$ (II)		0.086	3.59	0.36	0
	concentration en inhibiteur 10^{-4} M.L^{-1}				
$\text{colog } i_{corr} = at_r^2 + bt_r + c$ (I)	1.09	-14.07	48.95	0.90	95
$\text{colog } i_{corr} = bt_r + c$ (II)		0.13	3.50	0.32	0

Tableau 10- Equations de corrélation pour les composés 16 à 20

t_r en minute	t_r^2
5.9	34.81

colog i_{corr}	
concentration en inhibiteur	
5.10^{-5} M.L^{-1}	10^{-4} M.L^{-1}
estime | calculé	estime | calculé
3.80 | 4.13	3.88 | 4.22
precision de l'estimation	precision de l'estimation
8 %	8 %

Tableau 11- Intensités de corrosion estimées et mesurées pour le composé 21

carbone de la chaîne) se traduit, à concentration constante, sur un graphe efficacite - structure par une courbe en cloche . Une equation parabolique rend compte de ce phenomène.

Outre cette sensibilité à la longueur de la chaîne carbonée (toutes choses étant égales par ailleurs) il y a lieu de signaler également l'excellence des corrélations obtenues en utilisant le coefficient f au carré.

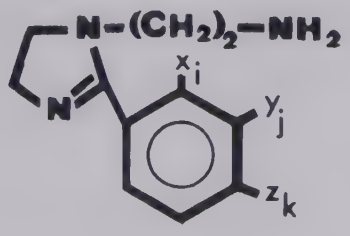
Des exemples de meilleures corrélations avec des coefficients d'hydrophobie au carré ont déjà été rapportés dans des études pharmaceutiques. On attribue en général ce comportement à la compétition "solubilité dans l'eau - solubilité dans l'huile" et à leur antagonisme pour la solubilité dans les milieux aqueux et le franchissement des membranes. Une courbe parabolique s'explique par le fait qu'il faut que le produit soit suffisamment soluble dans l'eau pour être véhiculé (mais pas trop) et suffisamment soluble dans les graisses pour franchir la barrière des membranes. La balance entre ces deux solubilités se traduit pas un maximum d'activité.

Une explication analogue peut être avancée dans le cas de nos inhibiteurs. Il faut qu'ils aient une solubilité suffisante pour pouvoir être véhiculés du sein de la solution corrosive au voisinage de l'électrode métallique à protéger et une structure adaptée au franchissement de l'interface solution corrosive - électrode métallique. Une étude électrochimique au voisinage du métal corrodé devrait permettre de vérifier cette hypothèse.

II.2.2. - *Corrélations suivant le modèle de FREE et WILSON*

Les corrélations étudiées précédemment ne permettent pas, sauf pour la corrélation avec le temps de rétention, de prendre en compte la position du substituant sur le cycle aromatique. Un des points importants du modèle de FREE et WILSON est d'offrir cette possibilité.

La structure de base de la série est la suivante :



(le squelette est représenté en traits forts)

Les différentes équations sont du type :

$$(\text{colog } i_{corr})_{[\text{inhibiteur}]} = P + a_i X_i + a_j Y_j + a_k Z_k$$

L'hydrogène est considéré dans les trois positions de substitution comme un substituant à part entière; il est incorporé dans nos équations comme inconnue.

Comme le préconisent les auteurs du modèle (27) nous avons introduit trois équations supplémentaires en écrivant que la sommation sur les coefficients a_i, a_j et a_k relatifs à chaque position de sustitution est nulle. Ainsi le système à résoudre est formé de 13 équations (une pour chaque composé 22 à 31 plus trois équations de position). Toutes les équations sont consignées dans le tableau 12 sous forme de matrice structurale. Après traitement informatique nous avons obtenu les valeurs des contributions des différents fragments (en unité logarithmique) ; celles-ci sont rassemblées dans le tableau 13 et classées par ordre de décroissant de contribution.

A titre de vérification nous avons fait figurer dans le tableau 14 les valeurs des colagarithmes des intensités de corrosion mesurées et calculées par la méthode de FREE et WILSON ainsi que les valeurs estimées et mesurées des composés 32 et 33 qui n'ont pas participé à l'élaboration de la corrélation. Ces deux composés font partie des 286 produits qui, selon la loi des combinaisons multiples * sont susceptibles d'être décrits par la corrélation.

Pour les deux concentrations auxquelles ils ont pu être testés, l'écart entre la valeur mesurée et estimée n'excède pas 10% de la valeur expérimentale, ce qui, compte tenu de la précision des mesures est très acceptable.

Un autre type de composé de la famille des imidazolines pouvait se prêter à une telle corrélation : les phényl-2 Δ 2 imidazolines. De structures très voisines, ces composés présentent cependant des allures de courbes d'efficacités différentes,sans doute liées à l'aptitude de ces molécules inhibitrices à former des micelles dans les conditions du test électrochimique.

Nous avons réuni ces deux familles dans un même calcul.

---

* loi des combinaisons multiples :

C_m^p = nombre de combinaison = $\frac{m!}{p!(m-p)!}$

a = nombre de substituant

p = nombre de sites de substitution

m = (a + p - 1)

composés	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
μ	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
o.H	1	1		1	1		1		1	1
o.CH_3						1		1		
o.Cl			1							
m.H	1	1	1	1	1	1			1	
m.CH_3							1	1		
m.OCH_3										1
p.H	1		1			1	1	1		1
p.C_6H_5		1								
p.tBu					1					
p.NO_2									1	
p.Cl				1						

Tableau 12- Matrice structurale des composés 22 à 31

. Concentration en inhibiteur;

10^{-6} M/l		10^{-5} M/l		10^{-4} M/l	
fragment	contribution en unite logarithmique	fragment	contribution en unite logarithmique	fragment	contribution en unite logarithmique
ρ	4.130	ρ	4.360	ρ	4.500
$p.C_6H_5$	0.613	$p.C_6H_5$	0.614	$p.C_6H_5$	0.663
$m.OCH_3$	0.247	$m.OCH_3$	0.345	p.Cl	0.503
o.Cl	0.228	p.Cl	0.264	$m.OCH_3$	0.502
p.tBu	0.103	$o.CH_3$	0.255	$o.CH_3$	0.387
p.Cl	0.083	o.Cl	0.225	o.Cl	0.334
$o.CH_3$	-0.002	p.tBu	0.124	p.tBu	0.193
m.H	-0.003	m.H	0.015	m.H	-0.010
o.H	-0.032	o.H	-0.105	o.H	-0.158
$p.NO_2$	-0.037	p.H	-0.136	p.H	-0.180
$m.CH_3$	-0.113	$p.NO_2$	-0.186	m. CH_3	-0.215
p.H	-0.127	$m.CH_3$	-0.225	$p.NO_2$	-0.277

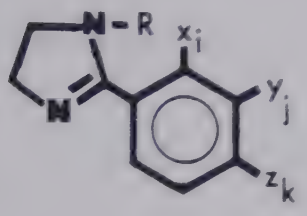
Tableau 13- Contribution mathématique de différents fragments (premier calcul)

composés	10^{-6} M/l		10^{-5} M/l		10^{-4} M/l	
	colog i_{corr} mesuré	colog i_{corr} calculé	colog i_{corr} mesuré	colog i_{corr} calculé	colog i_{corr} mesuré	colog i_{corr} calculé
22	3.97	3.97	4.10	4.11	4.22	4.16
23	4.71	4.71	4.86	4.86	5.00	5.00
24	4.23	4.23	4.44	4.44	4.65	4.65
25	4.18	4.18	4.51	4.51	4.84	4.84
26	4.20	4.20	4.37	4.37	4.53	4.53
27	4.00	4.00	4.48	4.47	4.64	4.70
28	3.86	3.86	3.88	3.87	3.89	3.95
29	3.89	3.89	4.22	4.23	4.56	4.50
30	4.06	4.06	4.06	4.06	4.06	4.06
31	4.22	4.22	4.44	4.44	4.67	4.67
32	3.91	4.31	4.22	4.39	——	——
33	4.27	4.44	4.68	4.85	5.10	5.34

Tableau 14- Valeurs mesurées et calculées des courants de corrosion (premier calcul)

II.2.2.1. - Corrélations étendues aux imidazolines possédant un substituant aromatique sur l'atome de carbone en 2 du cycle imidazoline.

Le modèle de base est alors :



le squelette est représenté en traits forts

R = H, $-CH_2-CH_2-NH_2$

Les différentes équations sont de la forme :

$$(\text{colog } i_{corr})\ [\text{inhibiteur}] = P' + a_i X_i + a_j Y_j + a_k Z_k + bR$$

Le nombre de composés que l'on pourrait construire à partir des 12 substituants rencontrés dans les 15 inhibiteurs étudiés (l'hydrogène du cycle aromatique est toujours considéré comme un substituant) est doublé par la possibilité de brancher 2 groupements fonctionnels différents sur l'atome d'azote en 1 du cycle imidazoline.

Le nombre de composés engendrés est donc : $2 \times \frac{2184}{6} = 364$

Comme pour le premier calcul, nous avons testé la fiabilité des résultats obtenus sur les composés 32 et 33, l'ensemble des valeurs obtenues sont consignées dans les tableaux 15, 16 et 17. La convergence rapide du système vers une solution finie (4 itérations) montre que les deux types de composés, s'ils diffèrent par leur degré de solubilité, présentent, une fois en solution, des similitudes de comportement au niveau de leur action sur le processus électrochimique.

Ce deuxième calcul permet d'estimer l'apport du groupement éthylamine à l'activité totale de la molécule, ainsi que la contribution de l'atome d'azote 1 du cycle imidazoline suivant son degré de substitution. La valeur de ces différents fragments laisse présager de l'importance du nombre et de la nature des sites de fixation de la tête polaire.

Cependant une étude plus complète sur des composés du type :

composés	16	17	18	19	20	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
ν'	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
—H	1	1	1	1	1										
$-(CH_2)_2-NH_2$						1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
o.H	1		1		1	1	1		1	1		1		1	1
$o.CH_3$		1									1		1		
o.Cl				1				1							
m.H	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			1	
$m.CH_3$												1	1		
$m.OCH_3$															1
p.H	1	1		1		1		1			1	1	1		1
$p.C_2H_5$						1									
p.tBu										1					
$p.CH_3$			1												
$p.NO_2$														1	
p.Cl					1				1						

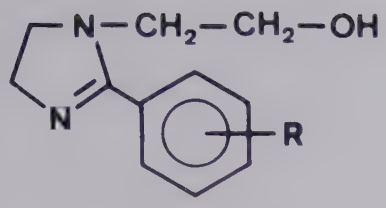
Tableau 15- Matrice structurale des composés 16 à 31

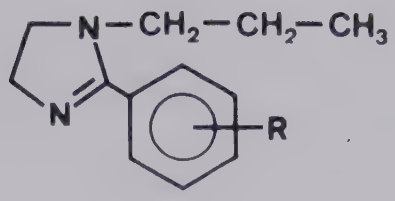
Concentration en inhibiteur			
10^{-5} M/l		10^{-4} M/l	
fragment	contribution en unité logarithmique	fragment	contribution en unité logarithmique
μ'	2.610	μ'	2.351
$-(CH_2)_2-NH_2$	1.739	$-(CH_2)_2-NH_2$	2.156
-H	1.405	-H	1.990
p.C_6H_5	0.575	p.Cl	0.636
m.OCH_3	0.276	p.C_6H_5	0.578
p.Cl	0.243	m.OCH_3	0.413
o.CH_3	0.157	o.Cl	0.203
o.Cl	0.135	o.CH_3	0.119
p.tBu	0.085	p.tBu	0.108
p.CH_3	0.022	m.H	-0.016
m.H	0.019	p.CH_3	-0.046
o.H	-0.066	o.H	-0.090
p.H	-0.100	m.CH_3	-0.159
p.NO_2	-0.225	p.H	-0.177
m.CH_3	-0.237	p.NO_2	-0.362

Tableau 16 - Contribution mathématique des différents fragments (second calcul).

composés	concentration en inhibiteur 10^{-5} M/l		10^{-4} M/l	
	colog i_{corr} mesuré	colog i_{corr} calculé	colog i_{corr} mesuré	colog i_{corr} calculé
16	3.97	3.87	4.33	4.06
17	3.99	4.09	4.12	4.27
18	3.97	3.99	4.22	4.19
19	4.01	4.07	4.28	4.35
20	4.21	4.21	5.12	4.87
22	4.10	4.20	4.22	4.23
23	4.86	4.87	5.00	4.98
24	4.44	4.40	4.65	4.52
25	4.51	4.55	4.84	5.04
26	4.37	4.39	4.53	4.51
27	4.48	4.43	4.64	4.43
28	3.88	3.95	3.89	4.08
29	4.22	4.17	4.56	4.29
30	4.06	4.08	4.06	4.04
31	4.44	4.46	4.67	4.65
32	4.22	4.25		4.33
33	4.68	4.72	5.10	5.34

Tableau 17- Valeurs mesurées et calculées des courants de corrosion (second calcul)





possédant des ramifications hydroxyéthyl ou propyl devra être envisagée pour préciser si la contribution du groupement éthylamino est due :

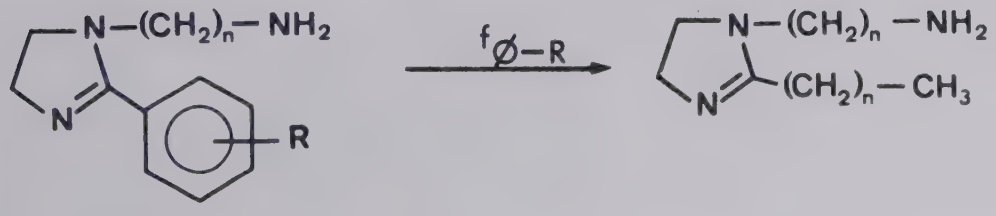
- à la présence d'un 3ème site de fixation (amine primaire)
- à l'augmentation du caractère hydrophobe de la molécule par adjonction de deux groupements CH_2 sur une chaîne latérale
- à l'accroissement de la solubilité par la fonction NH_2.

II.2.3. - *Discussion - Comparaison des résultats obtenus par les méthodes de HANSCH et FREE et WILSON*

L'équation partielle de HANSCH que nous avons utilisée ne fait intervenir que l'hydrophobie des molécules inhibitrices.

Théoriquement la méthode de FREE et WILSON ne permet de calculer que des contributions mathématiques, sans possibilité de préciser si la contribution du $i^{ème}$ substituant est due à un effet hydrophobe, électronique ou stérique. Toutefois dans certains cas il est possible de déceler la nature de l'effet qui a orienté le calcul de la contribution du substituant.

Pour quelques (amino-2 éthyl)-1 phényl-2 Δ 2 imidazolines nous avons, à l'aide des constantes de NYS et REKKER, chiffré l'hydrophobie de la partie hydrocarbonée (tableau 18), ce qui revient à faire la transposition suivante :



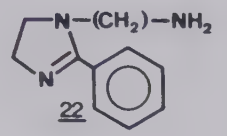
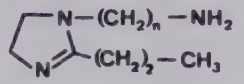
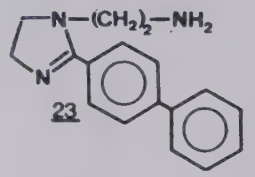
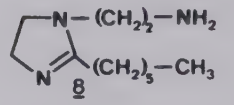
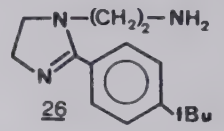
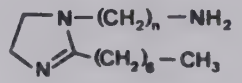
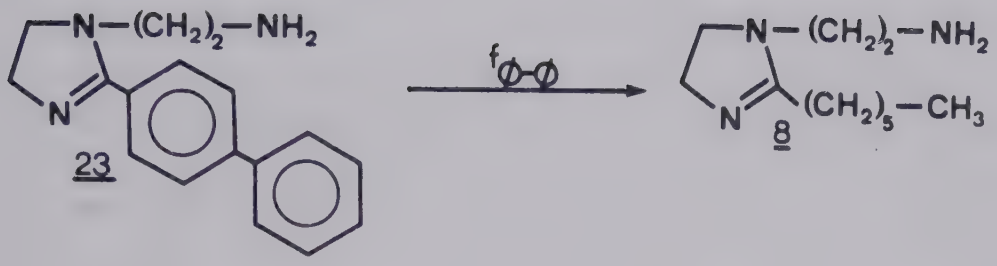
composés type A	colog i_{corr} experimental	colog i_{corr} calculé	composés type B	colog i_{corr} experimental	colog i_{corr} calculé
 22	4.22	4.22			4.88
 23	5.00	4.98	 8	5.00	5.40
 26	4.53	4.43			5.60

Tableau 18- Transposition de quelques (amino-1 éthyl)-1 phényl-2-
Δ2 imidazolines
Concentration en inhibiteur : 10^{-4} M.l^{-1}.

Exemple : la molécule 23 est transposée en la molécule 8



hydrophobie de $-C_6H_4-C_6H_5$ = hydrophobie de $-(CH_2)_n-CH_3$

$$f_{C_6H_4} + f_{C_6H_5} = n \times f_{CH_2} + f_{CH_3}$$

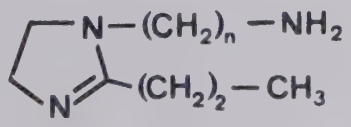
$$n = \frac{f_{C_6H_4} + f_{C_6H_5} - f_{CH_3}}{f_{CH_2}} = \frac{1,732 + 1,896 - 0,702}{0,527} = 5,5$$

n = 5 par défaut

La molécule transposée peut ne pas avoir été étudiée, dans ce cas l'intensité de corrosion est calculée à l'aide de la corrélation. On peut supposer que la variation des intensités de corrosion mesurées ou calculées d'une molécule transposée à une autre est due uniquement à la variation d'hydrophobie.

Dans ce cas, si l'on n'observe pas, pour les molécules de départ, la même variation, cela veut dire que la contribution apportée par les substituants n'est pas uniquement due à l'hydrophobie.

A la concentration de 10^{-4} $M.l^{-1}$ le composé 22, qui théoriquement a la même hydrophobie que le composé :



est moins bon inhibiteur : la contribution du noyau aromatique doit être atténuée par l'effet électronique dû à la conjugaison avec la double liaison >C=N.

L'efficacité du composé 23 est identique à celle du composé 8 : la présence d'un deuxième noyau aromatique pour ce composé 23 doit diminuer l'effet électronique (par sa conjugaison avec le premier noyau) du premier phényl. La contribution apportée à l'efficacité par le groupement -Ø-Ø est donc purement hydrophobe. Le composé 26 présente théoriquement une hydrophobie légèrement supérieure à celle du composé 23 et pourtant son efficacité est moindre. Le groupement tertiobutyl a un effet inductif donneur important, ce dernier a du être pris en compte dans le calcul de FREE et WILSON et la contribution obtenue pour ce substituant traduit un effet hydrophobe mais également électronique et peut être stérique.
En effet, si l'on admet que la molécule se fixe à plat sur l'électrode métallique, l'encombrement de ce substituant ne peut que défavoriser la fixation de l'inhibiteur.

CONCLUSION

. La mesure des pouvoirs inhibiteurs de corrosion d'une trentaine de produits préparés par nos soins et appartenant à la famille des imidazolines et des amidoamines précurseurs a permis de dégager certains faits intéressants :

- comportement différent des molécules suivant leur solubilité
- apparition de changements de pente lors de l'étude des variations des pouvoirs inhibiteurs en fonction de la concentration en produits.
- sensibilité de ce phénomène à la température.

Ces constatations, rapprochées de la nature amphiphile des produits essayés nous ont permis de proposer une explication basée sur le comportement en solution de telles substances.

La micellisation apparait alors comme un des facteurs prédominants de l'orientation de l'activité. Il existe donc un lien entre l'inhibition et la balance hydrophile-lipophile pour ces substances. Ce lien apparait nettement lors de l'établissement d'équations de corrélation comme par exemple l'équation de Hansch réduite aux facteurs hydrophobes. Une relation du type :

$$Y = ax^2 + bx + c \qquad \text{(y activité ; x pouvoir hydrophobe)}$$

décrit en général très bien les comportements observés. L'utilisation d'une représentation parabolique pose un problème intéressant sans doute lié à la balance hydrophile-lipophile.

Le modèle de Free et Wilson traduit également bien cette contribution. Ceci montre que d'autres facteurs interviennent comme par exemple la conjugaison et les effets polaires qu'il importe maintenant de quantifier.

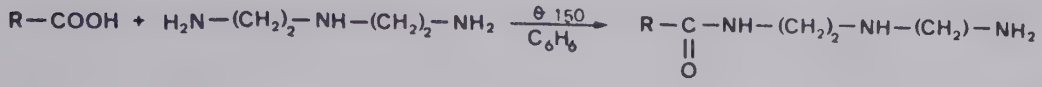
PARTIE EXPERIMENTALE

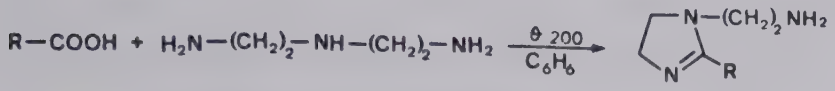
III.1. - SYNTHESES

Les molécules utilisées comme inhibiteur ont été synthétisées par les méthodes classiques :

III.1.1. - Composés 1 à 15 et 22 à 33

- action de la diéthylène triamine sur les acides aliphatiques ou benzoïques correspondants (16) :





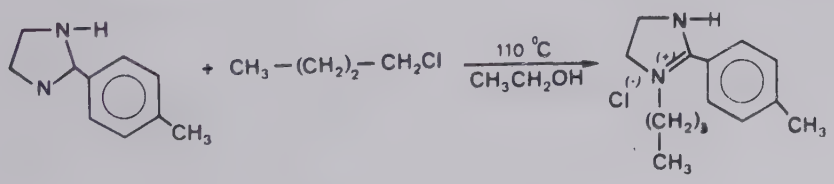
III.1.2. - Composés 16 à 20

- action des nitriles benzoïques sur le sel de l'acide p.toluène sulfonique et de l'éthylène diamine (37, 38) :

III.1.3. - Autres composés

Le composé 21 a été synthétisé suivant la réaction du paragraphe III.1.1., l'amine étant remplacée par l'amino-2 éthanol.

Le composé 34 a été synthétisé par quaternisation de l'atome d'azote en 3 du cycle imidazoline 18 :



III.2. - MESURES ELECTROCHIMIQUES

La méthode que nous avons utilisée est une méthode potentiocinétique mettant en jeu 3 électrodes, ces dernières assurant les fonctions suivantes :

- électrode de travail (E_T) : en acier N.80, elle est corrodée par la solution ; c'est elle qui représente le métal à protéger.
- électrode de référence (E_R) : comme son nom l'indique elle sert de référence pour la mesure des surtensions imposées à l'électrode de travail. Dans notre montage, c'est une électrode au calomel saturé.
- contre électrode ou électrode auxiliaire (E_A) : en platine, elle est chimiquement neutre, son rôle est de capter les électrons fournis par le système électrochimique acier/solution corrosive.

Le principe de la méthode est le suivant :
on impose un potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et au même instant on mesure le courant qui traverse le circuit de l'électrode auxiliaire en platine ou celui de l'électrode de travail. Extrapolé à surtension nulle ce courant donne le courant de corrosion i_{corr}.

Le schéma de principe du montage est donné dans la figure 11

Le potentiostat assure simultanément deux fonctions :

- il fournit une différence de potentiel continue U entre la borne auxiliaire et la borne travail.
- il impose une tension V (appelée de consigne) entre les bornes travail et référence. A tout instant il mesure la différence de potentiel effective entre les électrodes de travail et de référence ; si cette dernière n'est pas égale à la tension de consigne elle est immédiatement corrigée.

Le pilote fait varier avec une vitesse de défilement réglable le potentiel de consigne.

Enfin, un enregistreur, dans notre cas placé dans le circuit de l'électrode de travail, muni d'un tiroir logarithmique enregistre directement la valeur absolue du logarithme de l'intensité du courant qui traverse le circuit électrode de travail- solution - électrode auxiliaire - potentiostat.

L'appareillage utilisé est de marque TACUSSEL :

potentiostat : PRT 20 - 2A
pilot : SERVOVIT - 2A
enregistreur : EPL - 1B
tiroir logarithmique : TILOG 101

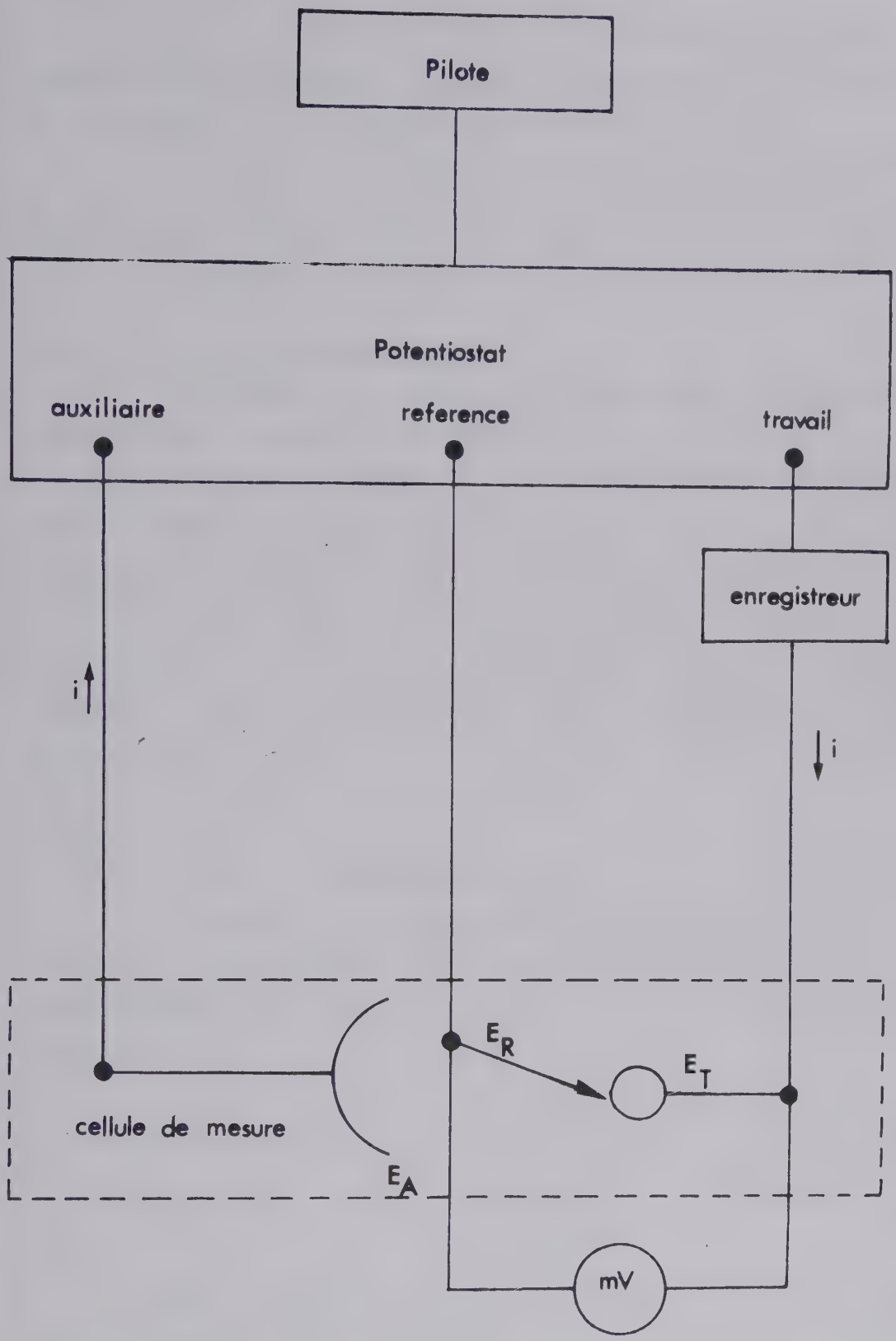


Figure 11- Schéma de principe du montage potentiocinétique

III.2.1. - Mode opératoire - Description de la cellule

Composition de la solution : 5 g de NH_4Cl par litre. Elle est désaérée par barbotage d'azote (1 heure) puis saturée en H_2S (pH = 4).

L'inhibiteur est injecté pur ou en solution dans du méthanol. Si le pH de la solution a varié à la suite de l'injection d'inhibiteur il est ramené à sa valeur initiale par injection d'une solution normale de soude ou d'acide chlorhydrique.

Tracé des courbes de polarisation

L'éprouvette de 1 cm^2 de section est polie au papier abrasif de rugosité 600 et rincée à l'eau distillée.

Une fois l'éprouvette introduite dans la solution on note le potentiel libre de corrosion E_{corr}.

On impose à l'éprouvette un potentiel de départ de -1000 mV par rapport à l'électrode au calomel saturé (électrode de référence).

Lorsque l'intensité s'est stabilisée, le balayage des potentiels est effectué à la vitesse de 1 mV par seconde. On obtient la branche cathodique, puis anodique (on note au passage le potentiel de corrosion dynamique E_d).

III.2.2. - Précision des mesures

La précision des mesures dépend essentiellement de la détermination de la pseudo droite de Tafel cathodique (paragraphe I.3.2.) et de la déformation possible des tracés potentiocinétiques par des facteurs de polarisation.

III.2.2.1. - Détermination de la pseudo droite de Tafel - Extrapolation du courant de corrosion i_{corr} au potentiel de corrosion dynamique E_d

Dans le domaine cathodique la réduction du proton ne semble pas être la seule réaction possible, si bien que la partie linéaire de la courbe cathodique (droite de Tafel cathodique) n'est pas toujours bien nette et il est parfois difficile de la localiser.

Pour minimiser l'erreur effectuée sur l'extrapolation du courant de corrosion au potentiel dynamique Ed nous avons opéré de la façon suivante :

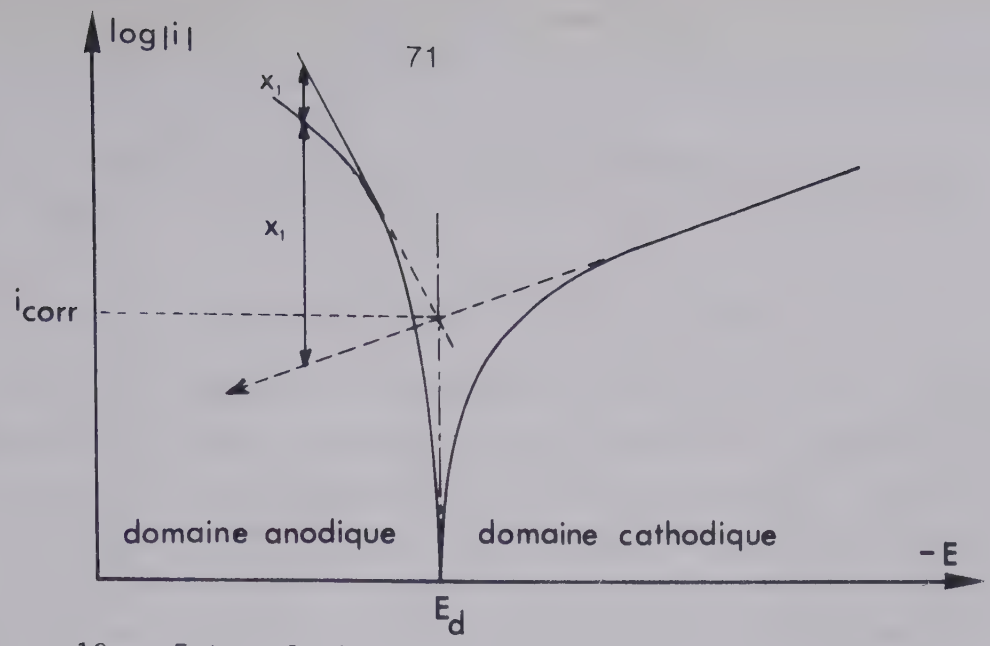


Figure 12 - Extrapolation de i_{corr} au potentiel dynamique

1°) - localisation de la droite de Tafel cathodique et prolongement de cette dernière dans le domaine anodique.

2°) - construction de la droite de Tafel anodique. Pour cela on tient compte du fait que la courbe de polarisation au voisinage du potentiel dynamique E_d est la somme des courants anodiques et cathodiques. La contribution cathodique est matérialisée par le prolongement de la droite de Tafel cathodique. Pour avoir le courant anodique il suffit alors d'ajouter à la portion de courbe de polarisation anodique située immédiatement au voisinage du potentiel dynamique les intensités cathodiques correspondantes mesurées en unité logarithmique.

La droite ainsi obtenue coupe théoriquement la verticale élevée du potentiel E_d au point d'intersection de cette verticale avec la droite cathodique (voir figure 12). Quand ce n'était pas le cas nous avons pris pour i_{corr} la valeur moyenne.

La valeur de i_{corr} en l'absence d'inhibiteur est d'environ $1,4 \pm 0,3$ A/cm2 pour l'ensemble des mesures effectuées (sauf pour celles concernant les composés 1 à 6).

L'écart entre la valeur du potentiel de repos E_{corr} et celle du potentiel dynamique de corrosion E_d (à surtension nulle) est fonction de la vitesse de balayage des potentiels : un écart faible entre les deux valeurs (tableaux 20 à 53) indique que le système est resté sensiblement à l'équilibre pendant la durée du tracé (état stationnaire).

Une autre cause d'erreur dans l'évaluation du courant de corrosion peut être due à la déformation des courbes de polarisation qui peut provenir d'une part de la diffusion des ions dans la solution et d'autre part de la chute ohmique de tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

Par agitation du milieu corrosif la première cause d'erreur peut être éliminée.

III.2.2.2. - Chute ohmique de tension

Un dépôt de sulfure à la surface de l'électrode métallique peut, en augmentant la résistance dynamique du métal modifier le potentiel imposé. En commençant le balayage par les valeurs cathodiques des potentiels le métal est toujours à nu et ceci jusqu'au potentiel dynamique E_d. Une chute de tension peut également provenir d'une mauvaise conductivité de la solution. Pour minimiser cet inconvénient on travaille en présence de NH_4Cl et les électrodes référence et travail sont rapprochées au maximum (quelques millimètres).

Les considérations précédentes montrent qu'une imprécision sur les mesures risque de subsister malgré les précautions prises. Cependant les méthodes de calculs approchés que nous avons utilisées:

- régression linéaire suivant la méthode des moindres carrés.
- régression multiple.
- recherche d'un extremum d'une fonction appartenant à un espace à n dimensions.

permettent d'éliminer les mesures aberrantes ou par trop erronées. L'ensemble des mesures électrochimiques relatives aux 34 composés étudiés est rassemblé en fin de partie expérimentale dans les tableaux 20 à 53.

III.3. - MESURE DES PARAMETRES CORRELABLES

Ces paramètres sont au nombre de trois : le temps de rétention en chromatographie liquide haute pression lié au coefficient de partage, la concentration micellaire critique et le point de KRAFFT.

III.3.1. Temps de rétention en chromatographie liquide haute pression

Cette méthode chromatographique a permis également de vérifier la pureté des composés étudiés.

La partition a été effectuée sur phase inverse (C_{18} micro BONDAPAK) avec, comme éluant, un mélange méthanol/eau en proportion 50/50 tamponné avec de l'acide heptane sulfonique (PIC B 7) ceci afin d'améliorer les séparations. Nous avons travaillé avec un débit de 1,2 ml à la minute.

III.3.2. - Mesure des points de Krafft pour les composés 16 et 17

Nous avons utilisé une méthode spectrophotométrique (39) : une solution trouble de tensioactif est placée dans un faisceau lumineux, les particules en suspension diffusent le rayonnement ce qui se traduit par une forte absorption. Cette solution est chauffée progressivement : le composé se solubilise petit à petit et il s'en suit une diminution de la D.O. Quand la solution devient transparente la D.O. chute considérablement. La température correspondant à cette brusque variation est la température de KRAFFT.

Cette méthode est d'autant plus précise que la montée en température est lente. Toutefois elle n'a pas donné de résultats convenables avec les composés 18, 19 et 20.

III.3.3. - Mesure des c.m.c. pour les composés 17, 18 et 20

Nous avons utilisé une méthode colorimétrique basée sur les variations du spectre d'absorption du bleu de bromophénol (BBPh) en fonction des quantités de tensioactif ajoutées à la solution (40, 41).
A partir d'une solution aqueuse de BBPh ($7{,}5 \times 10^{-5}$ M.l^{-1}) on prépare différentes solutions de tensioactif. Les densités optiques de ces mélanges sont alors mesurées à 605 nm. L'existence d'un palier (41) sur les courbes :

D.O = f(teneur en tensioactif)

traduit la formation de micelles simples.
Les mesures ont été effectuées à 25°C pour les composés 18 et 20, et à 41°C pour le composé 17. Les résultats obtenus sont rassemblés sur les figures 13, 14 et 15.

III.3.4. - Matériel utilisé

En chromatographie liquide haute pression :

chromatographe WATERS

En spectrophotométrie :

- spectrophotomètre ACTA M IV + équipement pour la cinétique permettant d'enregistrer à la fois la D.O. et la température des solutions.
- bain thermostaté programmable.

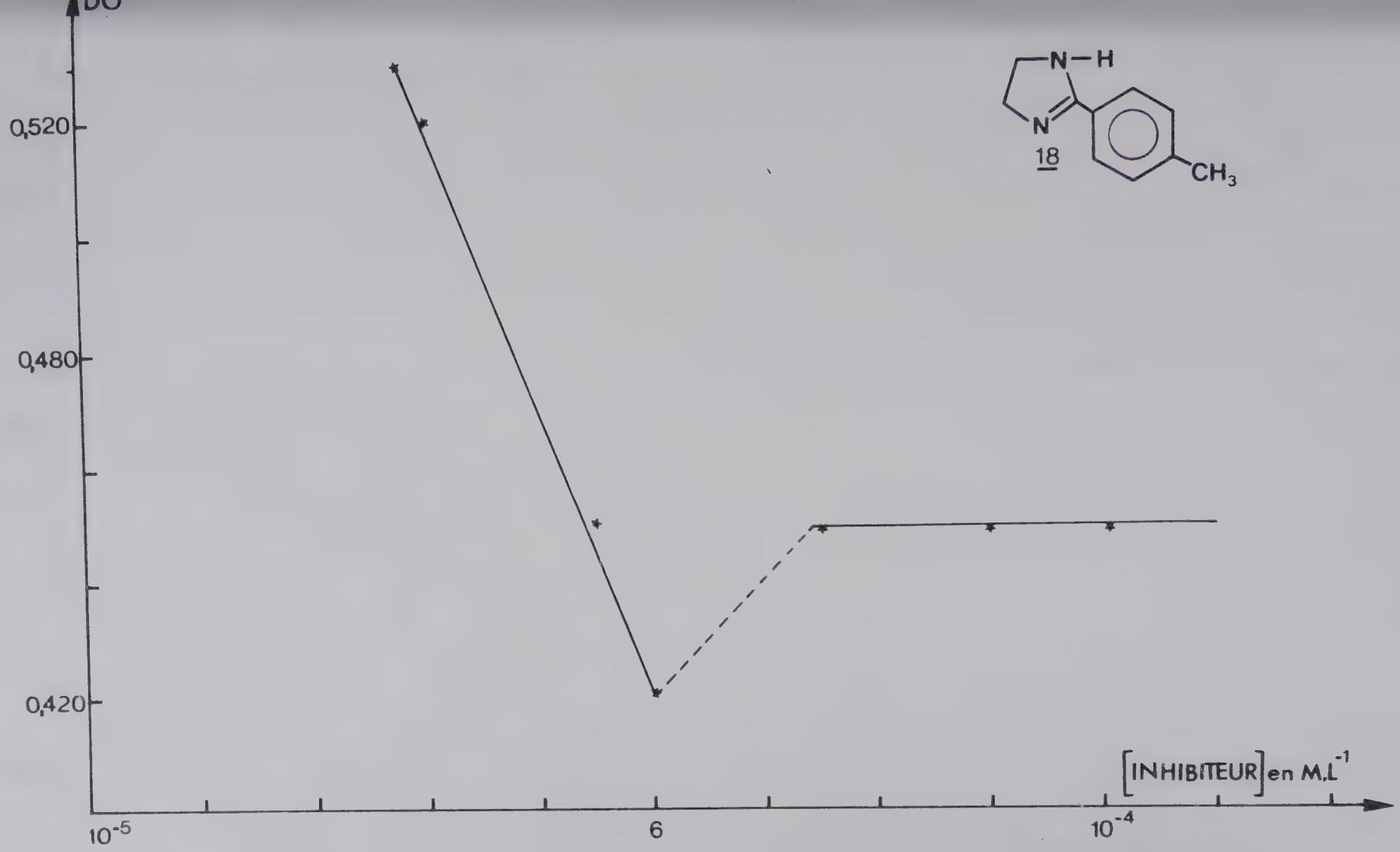


Figure 13- Variations de la densité optique (D.O) en fonction de la concentration en composé 18

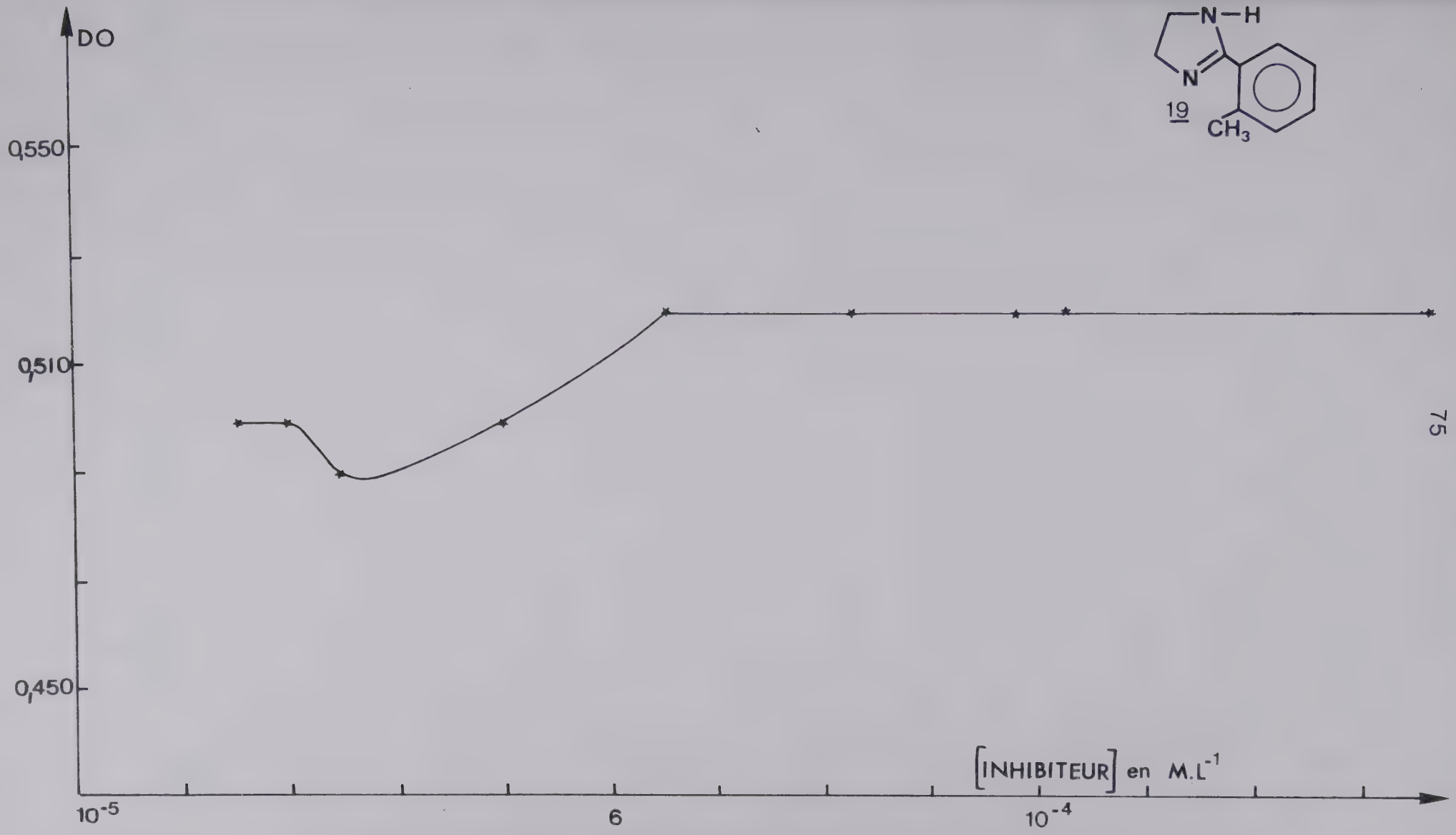


Figure 14- Variations de la densité optique (D.O.) en fonction de la concentration en composé 19

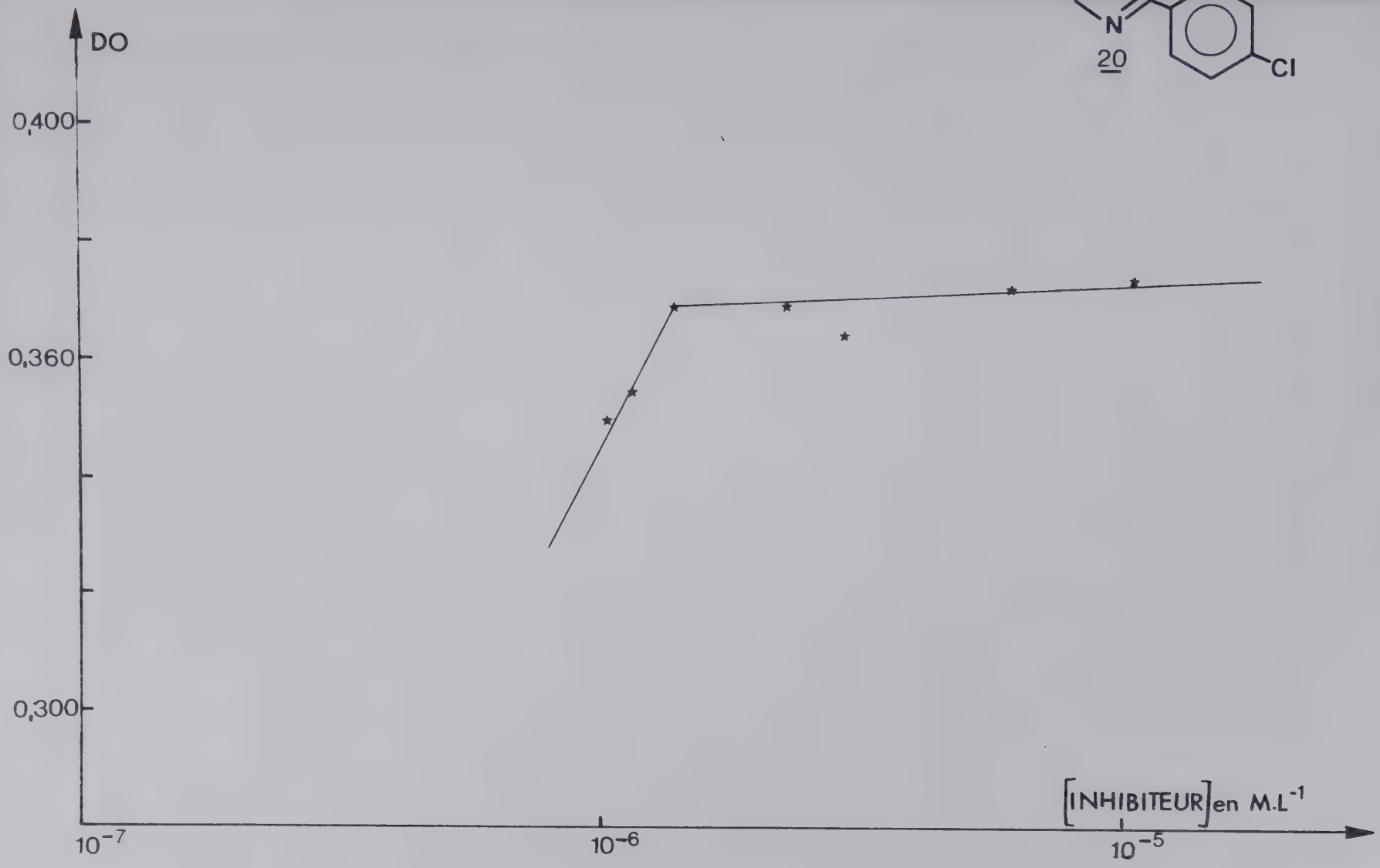


Figure 15- Variations de la densité optique (D.O.) en fonction de la concentration en composé 20.

III.4 - CALCULS - ETABLISSEMENT DES CORRELATIONS

III.4.1. - Corrélations du type HANSCH

L'élaboration de telles corrélations nous a amené à utiliser une calculatrice HEWLETT-PACKARD 97 programmable. Nous avons utilisé les programmes pré-établis d'analyse régressive du 1° ordre ($y = ax + b$) et du deuxième ordre ($y = ax^2 + bx + c$).

Pour connaître le degré de signification de la corrélation retenue nous nous sommes servis du tableau à deux entrées numéro 19.

III.4.2. - Corrélations du type FREE et WILSON

La solution des systèmes proposés a été déterminée sur ordinateur CII IRIS 80 selon une méthode dérivée de celle de HOOKES et JEEVE de recherche locale d'un extremum d'une fonction de l'espace à n dimensions (R^n).

ν	niveau de signification α			
	0.10	0.05	0.02	0.01
1	.9877	.9969	.9995	.9999
2	.9000	.9500	.9800	.9900
3	.8054	.8783	.9343	.9587
4	.7293	.8114	.8822	.9172
5	.6694	.7545	.8329	.8745
6	.6215	.7067	.7887	.8343
7	.5822	.6664	.7498	.7977
8	.5494	.6319	.7155	.7646
9	.5214	.6021	.6851	.7348
10	.4973	.5760	.6581	.7079
11	.4762	.5529	.6339	.6835
12	.4575	.5324	.6120	.6614
13	.4409	.5139	.5923	.6411
14	.4259	.4973	.5742	.6226
15	.4124	.4821	.5577	.6055
16	.4000	.4683	.5425	.5897
17	.3887	.4555	.5285	.5751
18	.3783	.4438	.5155	.5614
19	.3687	.4329	.5034	.5487
20	.3598	.4227	.4921	.5368
25	.3233	.3809	.4451	.4869
30	.2960	.3494	.4093	.4487
35	.2746	.3246	.3810	.4182
40	.2573	.3044	.3578	.3932
45	.2428	.2875	.3384	.3721
50	.2306	.2732	.3218	.3541
60	.2108	.2500	.2948	.3248
70	.1954	.2319	.2737	.3017
80	.1829	.2172	.2565	.2830
90	.1726	.2050	.2422	.2673
100	.1638	.1946	.2301	.2540

Tableau 19 : Valeurs limites du coefficient de corrélation r

B I B L I O G R A P H I E

1) - M. POURBAIX, C.R. 2ème réunion C.I.T.C.E., Berne (1951), p. 128, Manfredi Milan (1952)

2) - J. BOUET, J.P. BRENET, Corrosion Science, 3, 51 (1963)

3) - Traité de Chimie Minérale. Masson et Cie, Editeurs, II, 90 (1932)

4) - R.H. HAUSLER, L.A. GOELLER, R.P. ZIMMERMAN, R.H. ROSENWALD, Corrosion 28, 1 (1972)

5) - I. HIROSHI, O. KEIZO, S. TAKASHI, N. KAZUYOSHI, Nippon Kinzoku Gakkaishi, 30, 12 (1966)

6) - S. YAMAGUCHI, H. SAWAMURA, Z. Anal. Chem., 218, 5 (1966)

7) - Z.A. IOFA, Zashchita Mettalov, 6, 491 (1970)

8) - Z.A. IOFA, VEIL BOA-MIN, Catalytic Reactions in the liquid phase Alma Ata (1962)

9) - B. LE BOUCHER, 4^{the} Intern. Congress Metal Corrosion, p. 145, Amsterdam (1969)

10)- Z.A. IOFA, V.V. BATRAKOV, CHO-NGOK-BA, Electrochem. Acta., 9, 1645(1964)

11)- Z.A. IOFA, FAN LYONG KAM, Zashchita Metallov, 10, 1, 12 (1974)

12)- L. HACKL, F. SZEBENYI, 4 Jugoslavian Symposium on Electrochem. Dubrovnik (1975)

13)- T. KATOAKA, M. TAKADA, Japan 7415, 145 (cl. C 23 f), 12 Apr. 1974, Appl. 6942, 449 02 June 1969

14)- MADDOX J., SCHOEN W., Ger. Offen., 2,037,789 (Cl. C 07 d, C 23 f) 03 Feb. 1972, Appl. P 2037789.3, 30 Jul. 1970

15)- J. MADDOX, U.S. 3,629,104 (Cl. 252/8,55 E, C 23 f , C 07 1) 21 Dec. 1971, Appl. 649,823 29 Jun 1967

16)- A. de SAVIGNAC, T. KABBAGE, P. DUPIN et M. CALMON, J. Heterocyclic. Chem., 15, 897, (1978)

17)- F. KRAFFT, H. WIGLOW, Ber., 28, 2566 (1895)

18)- R.C. MURRAY, G .S. HARTLEY, Trans. Faraday. Soc., 31, 183 (1935)

19)- K. SHINODA, T. NAKAGAWA, B. TAMAMUSHI, T. ISEMURA, "Colloidal Surfactants" Academic Press, New-York, p. 7-9 (1963)

20)- K. SHINODA, Y. MINEGISHI, H. ARAI, J. Phys. Chem., 80, 18, 1987 (1976)

21)- H. KUNIEDA, K. SHINODA, J. Phys. Chem., 80, 22, 2468 (1976)

22)- B. DUPERRAY, Chimie Thérapeutique, 4, 305 (1971)

23)- J.C. Mc GOWAN, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 75, 193 (1956)

24)- L.P. HAMMETT, J. Amer. Chem. Soc., 59, 96 (1931)

25)- R.W. TAFT, J. Amer. Chem. Soc., 74, 2729 et 3120 (1952)
75, 4231 (1953)

26)- C. HANSCH, Annual Rep. Med. Chem., U.S.A. paru 1967, ch. 34, p. 347

27)- S.M. FREE Jr., J.W. WILSON, J. Med. Chem., 7, 398 (1964)

28)- I.L. ROSENFEL'D, V.P. PERSIANTSEVA, T.A. DAMASKINA, Zash. Metal., 9, 6, 687 (1973)

29)- L. HACKL, J. HORVATH, F. MARTA, P. OLAR, C.R. 4th Eur. Symp. on Corr. Inhibitors Ferrara, p. 212 (1975)

30)- A.K. EFIMOVA, Veshchestawm i Moyushchim Sredstvam, 3e 3b. Shebekine, p. 146 (1965)

31)- A.I. ALTSYBEEVA, S.Z. LEVIN, A.P. DOROKHOV, Ann. Univ. Ferrara, Sez., 5, 501 (1970)

32)- A. LATTES, B.MONSARRAT, A. de SAVIGNAC, C.R. Acad. Sc., 280, 1481 (1975)

33)- G.G. NYS, R.F. REKKER, Eur. J. Med. Chem. Chimica. Therapeutica 9, 361 (1974)

34)- W.J. HAGGERTY Jr., E.A. MURILL, Research and Development, 25, 20 (1974)

35)- C. HANSCH,N. SMITH, R. ENGLE, H. WOOD, Cancer Chemother. Rep., 56 443 (1972)

36)- A.N. FUJIWARA, E.M. ACTON, D.W. HENRY, J. Med. Chem., 17, 392 (1974)

37)- P. REYNAUD, PHAN CHI DAO, I. AREFEH, C.R. Acad. Sci., 268, 432 (1949)

38)- P. OXLEY, W.F. SHORT, J. Chem. Soc., 1, 497 (1947)

39)- F. TOKIWA, T. MATSUMOTO, Bull. Chem. Soc. Jap., 48, 5, 1645 (1975)

40)- E.L. COLICHMAN, J. Amer. Chem. Soc., 73, 3385 (1951)

41)- H.A. ZUTRAUEN, J. Ch. Phys., 53, 62 (1956)

ANNEXE

concentration en inhibiteur en M/l	E_{corr} en mV/ECS	E_d en mV/ECS	i_{corr} en A/cm^2	pourcentage efficacité $\frac{i_b - i_{corr}}{i_b}$
0.00	-670	-698	$1.60.10^{-4}$	
$1.01.10^{-6}$	-660	-697	$1.25.10^{-4}$	22
$5.05.10^{-6}$	-650	-680	$1.10.10^{-4}$	31
$1.01.10^{-5}$	-660	-696	$1.10.10^{-4}$	31
$2.02.10^{-5}$	-670	-698	$8.00.10^{-5}$	50
$3.03.10^{-5}$	-670	-694	$8.00.10^{-5}$	50
$4.04.10^{-5}$	-680	-703	$8.00.10^{-5}$	50
$5.05.10^{-5}$	-670	-690	$1.00.10^{-4}$	38
$7.60.10^{-5}$	-670	-690	$8.00.10^{-5}$	50
$1.01.10^{-4}$	-670	-692	$9.00.10^{-5}$	44
$2.01.10^{-4}$	-660	-678	$8.00.10^{-5}$	50

Tableau 20: composé $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2$ 1

concentration en inhibiteur en M/l	E_{corr} en mV/ECS	E_d en mV/ECS	i_{corr} en A/cm^2	pourcentage efficacité $\frac{i_b - i_{corr}}{i_b}$
0.00	-660	-712	$2.50.10^{-4}$	
$0.96.10^{-6}$	-670	-719	$2.40.10^{-4}$	4
$4.83.10^{-6}$	-680	-716	$1.80.10^{-4}$	28
$9.66.10^{-6}$	-690	-712	$1.60.10^{-4}$	36
$1.93.10^{-5}$	-690	-708	$1.75.10^{-4}$	30
$2.90.10^{-5}$	-700	-709	$1.55.10^{-4}$	38
$3.70.10^{-5}$	-690	-712	$1.80.10^{-4}$	28
$4.62.10^{-5}$	-690	-711	$1.20.10^{-4}$	52
$6.94.10^{-5}$	-680	-710	$2.10.10^{-4}$	16

Tableau 21: composé $CH_3-(CH_2)_6-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2$ 2

concentration en inhibiteur en M/l	E_{corr} en mV/ECS	E_d en mV/ECS	i_{corr} en A/cm^2	pourcentage efficacité $\frac{i_b - i_{corr}}{i_b}$
0.00	-650	-678	$1.50.10^{-4}$	
$5.10.10^{-6}$	-640	-664	$1.45.10^{-4}$	3
$1.02.10^{-5}$	-650	-651	$9.80.10^{-5}$	34
$2.04.10^{-5}$	-660	-655	$6.50.10^{-5}$	56
$3.06.10^{-5}$	-660	-670	$5.50.10^{-5}$	63
$4.08.10^{-5}$	-660	-659	$6.00.10^{-5}$	60
$5.10.10^{-5}$	-690	-640	$6.50.10^{-5}$	56
$7.70.10^{-5}$	-690	-642	$5.00.10^{-5}$	66
$1.02.10^{-4}$	-660	-665	$4.40.10^{-5}$	70
$1.54.10^{-4}$	-670	-656	$3.60.10^{-5}$	76
$2.04.10^{-4}$	-690	-666	$4.50.10^{-5}$	70
$4.08.10^{-4}$	-670	-666	$2.60.10^{-5}$	87

Tableau 22: composé $CH_3-(CH_2)_9-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2$ 3

concentration en inhibiteur en M/l	E_{corr} en mV/ECS	E_d en mV/ECS	i_{corr} en A/cm^2	pourcentage efficacité $\frac{i_b - i_{corr}}{i_b}$
0.00	-660	-680	$2.50.10^{-4}$	
$1.02.10^{-6}$	-660	-640	$2.10.10^{-4}$	16
$5.10.10^{-6}$	-670	-661	$1.10.10^{-4}$	56
$1.02.10^{-5}$	-680	-650	$9.30.10^{-5}$	63
$2.04.10^{-5}$	-680	-647	$4.10.10^{-5}$	83
$3.06.10^{-5}$	-680	-646	$4.60.10^{-5}$	82
$4.08.10^{-5}$	-680	-647	$3.00.10^{-5}$	88
$5.10.10^{-5}$	-680	-698	$4.25.10^{-5}$	83
$7.65.10^{-5}$	-690	-644	$3.50.10^{-5}$	86
$1.02.10^{-4}$	-680	-645	$2.25.10^{-5}$	91
$1.59.10^{-4}$	-640	-645	$1.75.10^{-5}$	93
$2.04.10^{-4}$	-670	-682	$2.10.10^{-5}$	92
$4.08.10^{-4}$	-660	-657	$2.00.10^{-5}$	92

Tableau 23: composé $CH_3-(CH_2)_{12}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2$ 4

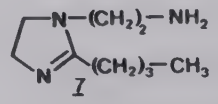
concentration en inhibiteur en M/l	E_{corr} en mV/ECS	E_d en mV/ECS	i_{corr} en A/cm^2	pourcentage efficacité $\frac{i_b - i_{corr}}{i_b}$
0.00	-700	-699	$1.90.10^{-4}$	
$0.97.10^{-6}$	-700	-688	$1.40.10^{-4}$	26
$4.87.10^{-6}$	-700	-696	$1.25.10^{-4}$	34
$0.97.10^{-5}$	-700	-694	$7.80.10^{-5}$	58
$1.95.10^{-5}$	-700	-692	$4.60.10^{-5}$	76
$2.92.10^{-5}$	-700	-662	$4.00.10^{-5}$	79
$3.89.10^{-5}$	-700	-652	$2.50.10^{-5}$	87
$4.87.10^{-5}$	-700	-645	$2.50.10^{-5}$	87
$7.31.10^{-5}$	-690	-643	$2.50.10^{-5}$	87
$0.97.10^{-4}$	-700	-645	$3.00.10^{-5}$	84
$1.46.10^{-4}$	-700	-666	$3.00.10^{-5}$	84
$1.95.10^{-4}$	-680	-647	$3.00.10^{-5}$	84
$3.89.10^{-4}$	-700	-651	$2.25.10^{-5}$	88

Tableau 24: composé $CH_3-(CH_2)_{14}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2$ 5

concentration en inhibiteur en M/l	E_{corr} en mV/ECS	E_d en mV/ECS	i_{corr} en A/cm^2	pourcentage efficacité $\frac{i_b - i_{corr}}{i_b}$
0.00	-670	-670	$2.00.10^{-4}$	
$6.50.10^{-6}$	-660	-695	$1.75.10^{-4}$	13
$2.60.10^{-5}$	-660	-685	$1.40.10^{-4}$	30
$3.76.10^{-5}$	-660	-674	$1.13.10^{-4}$	44
$5.23.10^{-5}$	-660	-675	$1.00.10^{-4}$	50
$6.45.10^{-5}$	-670	-689	$1.00.10^{-4}$	50
$8.62.10^{-5}$	-680	-694	$1.40.10^{-4}$	30
$1.09.10^{-4}$	-660	-673	$1.25.10^{-4}$	38

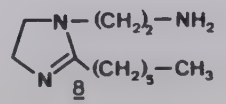
Tableau 25: composé $CH_3-(CH_2)_{17}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2$ 6

concentration en inhibiteur en M/l	E_{corr} en mV/ECS	E_d en mV/ECS	i_{corr} en A/cm^2	pourcentage efficacité $\frac{i_b - i_{corr}}{i_b}$
0.00	-695	-677	$1.20.10^{-4}$	
$1.03.10^{-6}$	-690	-663	$7.00.10^{-5}$	42
$5.17.10^{-6}$	-690	-664	$3.00.10^{-5}$	75
$1.03.10^{-5}$	-690	-669	$2.40.10^{-5}$	80
$2.07.10^{-5}$	-690	-668	$1.75.10^{-5}$	85
$3.10.10^{-5}$	-690	-664	$2.00.10^{-5}$	83
$4.13.10^{-5}$	-690	-659	$1.60.10^{-5}$	87
$5.17.10^{-5}$	-690	-668	$1.50.10^{-5}$	88
$7.75.10^{-5}$	-690	-669	$1.40.10^{-5}$	88
$1.03.10^{-4}$	-690	-666	$1.00.10^{-5}$	92
$2.07.10^{-4}$	-670	-653	$1.40.10^{-5}$	88

Tableau 26: composé 

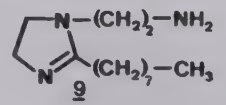
I

concentration en inhibiteur en M/l	E_{corr} en mV/ECS	E_d en mV/ECS	i_{corr} en A/cm^2	pourcentage efficacité $\frac{i_b - i_{corr}}{i_b}$
0.00	-700	-686	$1.20.10^{-4}$	
$1.10.10^{-6}$	-700	-682	$9.00.10^{-5}$	25
$5.50.10^{-6}$	-680	-670	$4.50.10^{-5}$	63
$1.10.10^{-5}$	-680	-665	$2.50.10^{-5}$	79
$2.20.10^{-5}$	-670	-663	$1.30.10^{-5}$	89
$3.30.10^{-5}$	-690	-662	$1.30.10^{-5}$	89
$4.40.10^{-5}$	-690	-666	$1.30.10^{-5}$	89
$5.50.10^{-5}$	-680	-667	$1.10.10^{-5}$	95
$8.24.10^{-5}$	-690	-670	$1.10.10^{-5}$	95
$2.20.10^{-4}$	-670	-696	$3.25.10^{-6}$	97

Tableau 27: composé 

8

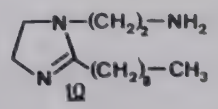
concentration en inhibiteur en M/l	E_{corr} en mV/ECS	E_d en mV/ECS	i_{corr} en A/cm^2	pourcentage efficacité $\frac{i_b - i_{corr}}{i_b}$
0.00	-680	-691	$1.40.10^{-4}$	
$0.98.10^{-6}$	-660	-671	$5.00.10^{-5}$	64
$0.59.10^{-5}$	-650	-677	$1.50.10^{-5}$	89
$0.98.10^{-5}$	-640	-677	$1.20.10^{-5}$	91
$1.95.10^{-5}$	-670	-667	$2.25.10^{-5}$	90
$4.89.10^{-5}$	-620	-667	$1.00.10^{-5}$	93
$7.33.10^{-5}$	-600	-581	$1.00.10^{-5}$	93
$0.98.10^{-4}$	-600	-555	$9.80.10^{-6}$	93

Tableau 28: composé 

9

concentration en inhibiteur en M/l	E_{corr} en mV/ECS	E_d en mV/ECS	i_{corr} en A/cm^2	pourcentage efficacité $\frac{i_b - i_{corr}}{i_b}$
0.00	-680	-689	$1.60.10^{-4}$	
$1.01.10^{-6}$	-680	-670	$7.50.10^{-5}$	53
$1.01.10^{-5}$	-680	-670	$3.50.10^{-5}$	78
$2.02.10^{-5}$	-680	-687	$1.60.10^{-5}$	90
$5.05.10^{-5}$	-680	-708	$1.90.10^{-5}$	88
$1.01.10^{-4}$	-680	-700	$1.60.10^{-5}$	90

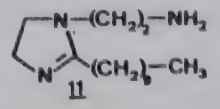
Tableau 29 composé



IQ

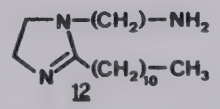
concentration en inhibiteur en M/l	E_{corr} en mV/ECS	E_d en mV/ECS	i_{corr} en A/cm^2	pourcentage efficacité $\frac{i_b - i_{corr}}{i_b}$
0.00	-700	-698	$1.20.10^{-4}$	
$0.75.10^{-6}$	-700	-674	$6.00.10^{-5}$	50
$1.51.10^{-5}$	-690	-667	$1.60.10^{-5}$	87
$2.26.10^{-5}$	-680	-663	$1.10.10^{-5}$	91
$3.02.10^{-5}$	-690	-670	$7.00.10^{-6}$	94
$3.77.10^{-5}$	-690	-667	$6.50.10^{-6}$	95
$5.66.10^{-5}$	-670	-678	$2.00.10^{-6}$	98
$0.75.10^{-4}$	-680	-677	$7.00.10^{-7}$	99

Tableau 30: composé



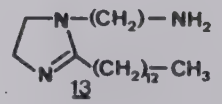
11

concentration en inhibiteur en M/l	E_{corr} en mV/ECS	E_d en mV/ECS	i_{corr} en A/cm^2	pourcentage efficacité $\frac{i_b - i_{corr}}{i_b}$
0.00	-700	-680	$1.30.10^{-4}$	
$1.12.10^{-6}$	-680	-684	$4.25.10^{-5}$	65
$5.58.10^{-6}$	-700	-673	$2.50.10^{-5}$	79
$1.12.10^{-5}$	-690	-689	$1.75.10^{-5}$	85
$2.23.10^{-5}$	-690	-671	$1.20.10^{-5}$	90
$3.36.10^{-5}$	-685	-671	$9.50.10^{-6}$	92
$4.48.10^{-5}$	-690	-670	$7.00.10^{-6}$	94
$5.60.10^{-5}$	-690	-674	$4.00.10^{-6}$	97
$8.40.10^{-5}$	-685	-674	$2.00.10^{-6}$	98
$1.12.10^{-4}$	-680	-692	$1.90.10^{-6}$	98

Tableau 31: composé 

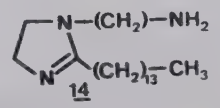
12

concentration en inhibiteur en M/l	E_{corr} en mV/ECS	E_d en mV/ECS	i_{corr} en A/cm^2	pourcentage efficacité $\frac{i_b - i_{corr}}{i_b}$
0.00	-680	-671	$1.70.10^{-4}$	
$1.00.10^{-6}$	-650	-640	$1.40.10^{-4}$	18
$5.00.10^{-6}$	-670	-663	$1.25.10^{-5}$	93
$1.00.10^{-5}$	-680	-672	$3.25.10^{-5}$	81
$2.00.10^{-5}$	-690	-682	$3.00.10^{-5}$	82
$5.00.10^{-5}$	-680	-661	$5.00.10^{-6}$	97
$7.50.10^{-5}$	-690	-662	$5.80.10^{-6}$	97
$1.00.10^{-4}$	-690	-665	$2.60.10^{-6}$	98

Tableau 32: composé 

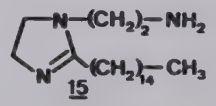
13

concentration en inhibiteur en M/l	E_{corr} en mV/ECS	E_d en mV/ECS	i_{corr} en A/cm^2	pourcentage efficacité $\frac{i_b - i_{corr}}{i_b}$
0.00	-700	-698	$1.20.10^{-4}$	
$1.00.10^{-6}$	-700	-693	$4.00.10^{-5}$	67
$5.00.10^{-6}$	-700	-692	$2.60.10^{-5}$	78
$1.00.10^{-5}$	-680	-670	$1.75.10^{-5}$	85
$2.00.10^{-5}$	-690	-673	$1.50.10^{-5}$	88
$3.00.10^{-5}$	-700	-673	$1.00.10^{-5}$	92
$4.00.10^{-5}$	-680	-670	$9.00.10^{-6}$	93
$5.00.10^{-5}$	-690	-676	$1.10.10^{-5}$	91
$7.50.10^{-5}$	-670	-662	$8.00.10^{-6}$	93
$1.00.10^{-4}$	-670	-663	$5.00.10^{-6}$	96

Tableau 33: composé 

14

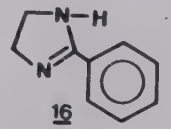
concentration en inhibiteur en M/l	E_{corr} en mV/ECS	E_d en mV/ECS	i_{corr} en A/cm^2	pourcentage efficacité $\frac{i_b - i_{corr}}{i_b}$
0.00	-700	-698	$1.20.10^{-4}$	
$1.04.10^{-6}$	-710	-673	$2.75.10^{-5}$	74
$5.20.10^{-6}$	-700	-673	$1.25.10^{-5}$	90
$1.04.10^{-5}$	-660	-673	$1.50.10^{-5}$	90
$2.08.10^{-5}$	-680	-682	$8.00.10^{-6}$	93
$3.12.10^{-5}$	-670	-680	$1.25.10^{-5}$	90
$4.16.10^{-5}$	-670	-675	$4.50.10^{-6}$	96
$5.20.10^{-5}$	-660	-675	$4.50.10^{-6}$	96
$7.82.10^{-5}$	-640	-635	$3.50.10^{-6}$	97

Tableau 34: composé 

15

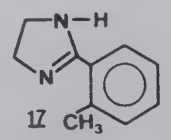
concentration en inhibiteur en M/l	E_{corr} en mV/ECS	E_d en mV/ECS	i_{corr} en A/cm^2	pourcentage efficacité $\frac{i_b - i_{corr}}{i_b}$
0.00	-660	-656	$1.60.10^{-4}$	
$1.03.10^{-6}$	-660	-667	$1.40.10^{-4}$	13
$5.17.10^{-6}$	-670	-665	$1.40.10^{-4}$	13
$1.03.10^{-5}$	-670	-653	$1.10.10^{-4}$	31
$2.06.10^{-5}$	-670	-652	$1.00.10^{-4}$	38
$3.10.10^{-5}$	-660	-650	$7.50.10^{-5}$	53
$4.12.10^{-5}$	-660	-646	$7.00.10^{-5}$	56
$5.15.10^{-5}$	-660	-650	$6.00.10^{-5}$	63
$7.73.10^{-5}$	-620	-620	$7.50.10^{-5}$	53
$1.03.10^{-4}$	-620	-620	$7.00.10^{-5}$	56
$2.06.10^{-4}$	-620	-600	$4.00.10^{-5}$	75
$4.12.10^{-4}$	-610	-593	$3.50.10^{-6}$	78

Tableau 35: composé



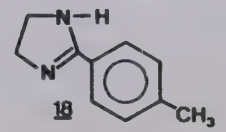
16

concentration en inhibiteur en M/l	E_{corr} en mV/ECS	E_d en mV/ECS	i_{corr} A/cm^2	pourcentage efficacité $\frac{i_b - i_{corr}}{i_b}$
0.00	-670	-684	$1.50.10^{-4}$	
$8.67.10^{-6}$	-690	-679	$1.25.10^{-4}$	17
$1.73.10^{-5}$	-680	-676	$1.13.10^{-4}$	25
$3.46.10^{-5}$	-680	-672	$1.13.10^{-4}$	25
$5.19.10^{-5}$	-680	-668	$1.00.10^{-4}$	34
$6.29.10^{-5}$	-680	-679	$8.50.10^{-5}$	44
$8.67.10^{-5}$	-690	-673	$7.00.10^{-5}$	53
$1.29.10^{-4}$	-690	-673	$7.00.10^{-5}$	53
$1.73.10^{-4}$	-690	-681	$7.00.10^{-5}$	53
$2.59.10^{-4}$	-680	-673	$7.50.10^{-5}$	50
$3.46.10^{-4}$	-680	-680	$7.50.10^{-5}$	50
$1.38.10^{-3}$	-680	-655	$6.00.10^{-5}$	60

Tableau 36: composé 

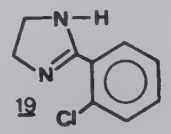
concentration en inhibiteur en M/l	E_{corr} en mV/ECS	E_d en mV/ECS	i_{corr} en A/cm^2	pourcentage efficacité $\frac{i_b - i_{corr}}{i_b}$
0.00	-680	-702	$1.55.10^{-4}$	
$0.95.10^{-6}$	-680	-688	$1.30.10^{-4}$	16
$4.75.10^{-6}$	-680	-688	$1.40.10^{-4}$	10
$0.95.10^{-5}$	-680	-688	$1.15.10^{-4}$	26
$1.90.10^{-5}$	-680	-690	$9.00.10^{-5}$	42
$2.85.10^{-5}$	-680	-682	$9.50.10^{-5}$	39
$5.70.10^{-5}$	-670	-680	$8.50.10^{-5}$	45
$7.60.10^{-5}$	-660	-674	$8.00.10^{-5}$	48
$0.95.10^{-4}$	-655	-669	$7.00.10^{-5}$	55
$1.43.10^{-4}$	-660	-674	$5.50.10^{-5}$	65
$1.90.10^{-4}$	-660	-673	$2.75.10^{-5}$	82
$3.80.10^{-4}$	-650	-662	$2.00.10^{-5}$	87
$7.22.10^{-4}$	-660	-665	$1.25.10^{-5}$	95

Tableau 37 composé



18

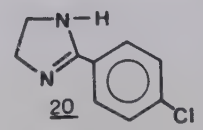
concentration en inhibiteur en M/l	E_{corr} en mV/ECS	E_d en mV/ECS	i_{corr} en A/cm^2	pourcentage efficacité $\frac{i_b - i_{corr}}{i_b}$
0.00	-710	-732	$1.40.10^{-4}$	
$5.46.10^{-6}$	-730	-733	$1.00.10^{-4}$	29
$1.09.10^{-5}$	-730	-733	$9.50.10^{-5}$	32
$2.19.10^{-5}$	-730	-736	$1.00.10^{-4}$	29
$3.28.10^{-5}$	-720	-715	$9.00.10^{-5}$	36
$4.37.10^{-5}$	-720	-720	$8.00.10^{-5}$	43
$5.46.10^{-5}$	-720	-721	$8.00.10^{-5}$	43
$8.19.10^{-5}$	-720	-722	$7.00.10^{-5}$	50
$1.09.10^{-4}$	-720	-715	$6.00.10^{-5}$	57
$1.64.10^{-4}$	-730	-717	$5.00.10^{-5}$	64
$3.28.10^{-4}$	-720	-712	$4.00.10^{-5}$	71
$8.74.10^{-4}$	-700	-686	$2.00.10^{-5}$	86

Tableau 38 composé 

19

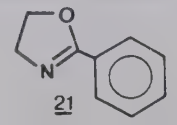
concentration en inhibiteur en M/l	E_{corr} en mV/ECS	E_d en mV/ECS	i_{corr} en A/cm^2	pourcentage efficacité $\frac{i_b - i_{corr}}{i_b}$
0.00	-700	-698	$1.50.10^{-4}$	
$1.52.10^{-6}$	-700	-696	$1.00.10^{-4}$	33
$7.56.10^{-6}$	-700	-691	$1.25.10^{-4}$	17
$1.52.10^{-5}$	-700	-686	$9.00.10^{-5}$	40
$3.04.10^{-5}$	-700	-683	$3.75.10^{-5}$	75
$4.56.10^{-5}$	-680	-673	$2.50.10^{-5}$	83
$6.07.10^{-5}$	-690	-673	$1.75.10^{-5}$	88
$7.56.10^{-5}$	-680	-675	$1.25.10^{-5}$	92
$1.12.10^{-4}$	-680	-680	$9.00.10^{-6}$	94
$1.52.10^{-4}$	-680	-673	$7.00.10^{-6}$	95
$2.28.10^{-4}$	-680	-680	$5.00.10^{-6}$	97
$3.04.10^{-4}$	-650	-660	$4.50.10^{-6}$	97
$6.08.10^{-4}$	-640	-697	$3.00.10^{-6}$	98

Tableau 39: composé



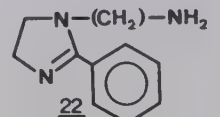
20

concentration en inhibiteur en M/l	E_{corr} en mV/ECS	E_d en mV/ECS	i_{corr} en A/cm^2	pourcentage efficacité $\frac{i_b - i_{corr}}{i_b}$
0.00	-720	-719	$1.40.10^{-4}$	
$1.24.10^{-6}$	-710	-717	$1.00.10^{-4}$	29
$6.22.10^{-6}$	-710	-717	$9.00.10^{-5}$	36
$1.24.10^{-5}$	-720	-717	$9.00.10^{-5}$	36
$2.49.10^{-5}$	-720	-717	$9.00.10^{-5}$	36
$3.73.10^{-5}$	-730	-724	$7.00.10^{-5}$	50
$4.98.10^{-5}$	-720	-722	$7.00.10^{-5}$	50
$6.22.10^{-5}$	-730	-732	$7.50.10^{-5}$	46
$9.33.10^{-5}$	-730	-725	$6.00.10^{-5}$	57
$1.24.10^{-4}$	-720	-722	$7.00.10^{-5}$	50
$1.87.10^{-4}$	-730	-724	$7.00.10^{-5}$	50
$3.73.10^{-4}$	-720	-724	$5.00.10^{-5}$	64
$9.96.10^{-4}$	-720	-715	$4.50.10^{-5}$	68

Tableau 40 composé 

21

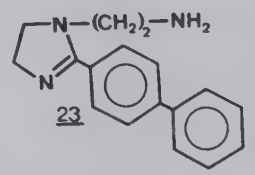
concentration en inhibiteur en M/l	E_{corr} en mV/ECS	E_d en mV/ECS	i_{corr} en A/cm^2	pourcentage efficacité $\frac{i_b - i_{corr}}{i_b}$
0.00	-680	-687	$1.25.10^{-4}$	
$0.99.10^{-6}$	-680	-684	$1.13.10^{-4}$	10
$4.93.10^{-6}$	-670	-650	$9.50.10^{-5}$	24
$0.99.10^{-5}$	-660	-650	$1.13.10^{-4}$	10
$1.97.10^{-5}$	-670	-661	$9.00.10^{-5}$	28
$2.96.10^{-5}$	-670	-657	$8.00.10^{-5}$	36
$3.95.10^{-5}$	-670	-658	$7.00.10^{-5}$	44
$4.93.10^{-5}$	-660	-640	$8.00.10^{-5}$	36
$7.40.10^{-5}$	-660	-666	$6.00.10^{-5}$	52
$0.99.10^{-4}$	-640	-638	$6.00.10^{-5}$	52
$1.48.10^{-4}$	-650	-633	$5.00.10^{-5}$	60
$1.97.10^{-4}$	-650	-623	$4.75.10^{-5}$	62
$3.95.10^{-4}$	-640	-620	$5.00.10^{-5}$	60
$7.89.10^{-4}$	-660	-667	$5.00.10^{-5}$	60

Tableau 41:composé 

22

concentration en inhibiteur en M/l	E_{corr} en mV/ECS	E_d en mV/ECS	i_{corr} en A/cm^2	pourcentage efficacité $\frac{i_b - i_{corr}}{i_b}$
0.00	-625	-642	$1.40.10^{-4}$	
$1.30.10^{-6}$	-620	-615	$1.90.10^{-5}$	87
$1.30.10^{-5}$	-620	-622	$3.50.10^{-5}$	77
$2.60.10^{-5}$	-620	-624	$1.70.10^{-5}$	89
$3.90.10^{-5}$	-590	-627	$1.30.10^{-5}$	91
$1.17.10^{-4}$	-625	-636	$9.50:10^{-6}$	94

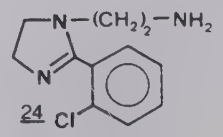
Tableau 42: composé



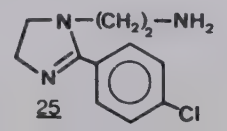
23

concentration en inhibiteur en M/l	E_{corr} en mV/ECS	E_d en mV/ECS	i_{corr} en A/cm^2	pourcentage efficacité $\frac{i_b - i_{corr}}{i_b}$
0.00	-720	-742	$1.30.10^{-4}$	
$0.96.10^{-6}$	-730	-719	$6.00.10^{-5}$	54
$4.78.10^{-6}$	-720	-714	$2.00.10^{-5}$	85
$0.96.10^{-5}$	-730	-713	$4.00.10^{-5}$	69
$1.92.10^{-5}$	-720	-701	$3.00.10^{-5}$	77
$2.88.10^{-5}$	-720	-711	$3.50.10^{-5}$	73
$3.84.10^{-5}$	-720	-700	$3.00.10^{-5}$	77
$4.78.10^{-5}$	-720	-707	$4.50.10^{-5}$	65
$7.20.10^{-5}$	-720	-690	$2.60.10^{-5}$	80
$0.96.10^{-4}$	-720	-694	$2.50.10^{-5}$	81
$1.44.10^{-4}$	-710	-688	$2.50.10^{-5}$	81
$2.88.10^{-4}$	-710	-692	$2.75.10^{-5}$	79
$5.76.10^{-4}$	-700	-663	$1.75.10^{-5}$	86

Tableau 43 composé



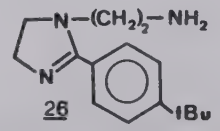
concentration en inhibiteur en M/l	E_{corr} en mV/ECS	E_d en mV/ECS	i_{corr} en A/cm^2	pourcentage efficacité $\frac{i_b - i_{corr}}{i_b}$
0.00	-690	-690	$1.30.10^{-4}$	
$1.03.10^{-6}$	-690	-663	$6.50.10^{-5}$	50
$5.15.10^{-6}$	-680	-659	$4.50.10^{-5}$	65
$1.03.10^{-5}$	-670	-654	$4.00.10^{-5}$	69
$2.06.10^{-5}$	-640	-634	$2.75.10^{-5}$	79
$3.09.10^{-5}$	-660	-636	$2.60.10^{-5}$	80
$4.12.10^{-5}$	-670	-646	$2.60.10^{-5}$	80
$5.15.10^{-5}$	-660	-626	$2.10.10^{-5}$	84
$7.72.10^{-5}$	-660	-626	$2.10.10^{-5}$	84
$1.03.10^{-4}$	-660	-627	$1.60.10^{-5}$	88
$1.55.10^{-4}$	-650	-630	$1.60.10^{-5}$	88
$2.06.10^{-4}$	-650	-636	$1.40.10^{-5}$	89
$3.09.10^{-4}$	-640	-627	$1.40.10^{-5}$	89

Tableau 44: composé 

25

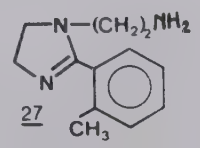
concentration en inhibiteur en M/l	E_{corr} en mV/ECS	E_d en mV/ECS	i_{corr} en A/cm^2	pourcentage efficacité $\frac{i_b - i_{corr}}{i_b}$
0.00	-690	-685	$1.50.10^{-4}$	
$0.70.10^{-6}$	-700	-682	$6.00.10^{-5}$	60
$3.50.10^{-6}$	-700	-680	$5.50.10^{-5}$	63
$0.70.10^{-5}$	-690	-681	$2.60.10^{-5}$	83
$1.40.10^{-5}$	-680	-670	$3.80.10^{-5}$	75
$2.10.10^{-5}$	-670	-660	$4.00.10^{-5}$	73
$2.80.10^{-5}$	-670	-676	$3.60.10^{-5}$	76
$3.50.10^{-5}$	-670	-666	$4.00.10^{-5}$	73
$5.25.10^{-5}$	-670	-667	$3.60.10^{-5}$	76
$0.70.10^{-4}$	-670	-656	$3.25.10^{-5}$	78
$1.05.10^{-4}$	-670	-671	$3.00.10^{-5}$	80

Tableau 45: composé



26

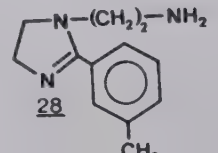
concentration en inhibiteur en M/l	E_{corr} en mV/ECS	E_d en mV/ECS	i_{corr} en A/cm^2	pourcentage efficacité $\frac{i_b - i_{corr}}{i_b}$
0.00	-680	-663	$1.50.10^{-4}$	
$1.00.10^{-6}$	-680	-620	$1.15.10^{-4}$	23
$5.00.10^{-6}$	-640	-642	$3.90.10^{-5}$	74
$1.00.10^{-5}$	-600	-594	$3.25.10^{-5}$	78
$2.00.10^{-5}$	-640	-617	$2.25.10^{-5}$	85
$3.00.10^{-5}$	-660	-653	$1.95.10^{-5}$	87
$4.00.10^{-5}$	-660	-650	$1.35.10^{-5}$	91
$5.00.10^{-5}$	-600	-595	$2.00.10^{-5}$	87
$7.50.10^{-5}$	-610	-587	$3.00.10^{-5}$	80
$1.00.10^{-4}$	-610	-592	$2.75.10^{-5}$	82
$1.50.10^{-4}$	-600	-592	$2.25.10^{-5}$	85
$2.00.10^{-4}$	-620	-610	$2.25.10^{-5}$	85

Tableau 46: composé 

27

concentration en inhibiteur en M/l	E_{corr} en mV/ECS	E_d en mV/ECS	i_{corr} en A/cm^2	pourcentage efficacité $\frac{i_b - i_{corr}}{i_b}$
0.00	-680	-682	$1.50.10^{-4}$	
$1.08.10^{-6}$	-650	-650	$1.25.10^{-4}$	17
$2.16.10^{-5}$	-660	-653	$1.40.10^{-4}$	7
$3.24.10^{-5}$	-670	-666	$1.13.10^{-4}$	25
$4.32.10^{-5}$	-660	-653	$1.40.10^{-4}$	7
$5.40.10^{-5}$	-670	-656	$1.13.10^{-4}$	25
$8.08.10^{-5}$	-660	-650	$1.40.10^{-4}$	7
$1.62.10^{-4}$	-660	-643	$1.25.10^{-4}$	17
$2.16.10^{-4}$	-660	-640	$1.00.10^{-4}$	33
$8.64.10^{-4}$	-630	-616	$9.50.10^{-5}$	36

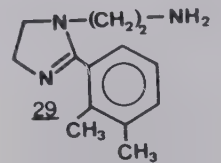
Tableau 47 composé



28

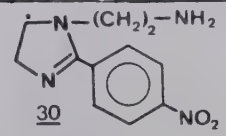
concentration en inhibiteur en M/l	E_{corr} en mV/ECS	E_d en mV/ECS	i_{corr} en A/cm^2	pourcentage efficacité $\frac{i_b - i_{corr}}{i_b}$
0.00	-670	-688	$1.40.10^{-4}$	
$1.04.10^{-6}$	-680	-684	$1.25.10^{-4}$	10
$5.20.10^{-6}$	-680	-656	$8.25.10^{-5}$	41
$1.04.10^{-5}$	-690	-705	$6.50.10^{-5}$	54
$2.08.10^{-5}$	-690	-646	$5.40.10^{-5}$	61
$3.12.10^{-5}$	-690	-645	$5.00.10^{-5}$	64
$4.16.10^{-5}$	-700	-648	$3.50.10^{-5}$	75
$5.20.10^{-5}$	-680	-683	$3.75.10^{-5}$	73
$7.80.10^{-5}$	-680	-675	$3.50.10^{-5}$	75
$1.04.10^{-4}$	-680	-681	$2.75.10^{-5}$	80
$1.56.10^{-4}$	-680	-671	$2.60.10^{-5}$	81
$3.12.10^{-4}$	-660	-656	$2.25.10^{-5}$	84
$8.32.10^{-4}$	-640	-647	$1.75.10^{-5}$	88

Tableau 48 composé



concentration en inhibiteur en M/l	E_{corr} en mV/ECS	E_d en mV/ECS	i_{corr} en A/cm^2	pourcentage efficacité $\frac{i_b - i_{corr}}{i_b}$
0.00	-680	-694	$1.50.10^{-4}$	
$0.98.10^{-6}$	-670	-684	$1.20.10^{-4}$	30
$4.92.10^{-6}$	-670	-678	$9.00.10^{-5}$	60
$0.98.10^{-5}$	-670	-673	$1.00.10^{-4}$	50
$1.97.10^{-5}$	-680	-674	$8.00.10^{-5}$	70
$2.95.10^{-5}$	-670	-688	$8.00.10^{-5}$	70
$3.92.10^{-5}$	-670	-671	$1.00.10^{-4}$	50
$4.92.10^{-5}$	-680	-691	$9.80.10^{-5}$	52
$7.37.10^{-5}$	-680	-687	$8.50.10^{-5}$	65
$9.83.10^{-5}$	-670	-668	$1.00.10^{-4}$	50
$1.48.10^{-4}$	-680	-664	$7.60.10^{-5}$	74
$2.95.10^{-4}$	-680	-656	$7.50.10^{-5}$	75
$5.90.10^{-4}$	-670	-681	$7.20.10^{-5}$	78

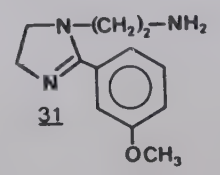
Tableau 49: composé



30

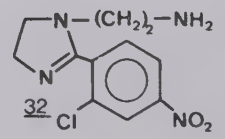
concentration en inhibiteur en M/l	E_{corr} en mV/ECS	E_d en mV/ECS	i_{corr} en A/cm^2	pourcentage efficacité $\frac{i_b - i_{corr}}{i_b}$
0.00	-680	-669	$1.30.10^{-4}$	
$1.00.10^{-6}$	-670	-661	$6.00.10^{-5}$	54
$5.00.10^{-6}$	-670	-653	$4.25.10^{-5}$	67
$1.00.10^{-5}$	-670	-668	$3.00.10^{-5}$	77
$2.00.10^{-5}$	-660	-650	$3.50.10^{-5}$	73
$3.00.10^{-5}$	-680	-669	$3.00.10^{-5}$	77
$4.00.10^{-5}$	-660	-656	$3.00.10^{-5}$	77
$5.00.10^{-5}$	-660	-656	$2.50.10^{-5}$	81
$7.50.10^{-5}$	-680	-671	$2.50.10^{-5}$	81
$1.00.10^{-4}$	-670	-652	$2.50.10^{-5}$	81
$1.50.10^{-4}$	-660	-651	$2.00.10^{-5}$	85
$3.00.10^{-4}$	-670	-648	$2.00.10^{-5}$	85
$8.00.10^{-4}$	-640	-627	$2.00.10^{-5}$	85

Tableau 50: composé



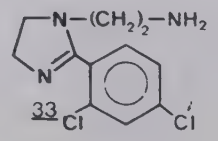
31

concentration en inhibiteur en M/l	E_{corr} en mV/ECS	E_d en mV/ECS	i_{corr} en A/cm^2	pourcentage efficacité $\frac{i_b - i_{corr}}{i_b}$
0.00	-680	-678	$1.30.10^{-4}$	
$1.16.10^{-6}$	-680	-672	$1.20.10^{-4}$	8
$5.79.10^{-6}$	-680	-677	$9.50.10^{-5}$	27
$1.16.10^{-5}$	-680	-675	$4.50.10^{-5}$	65
$2.32.10^{-5}$	-680	-678	$5.50.10^{-5}$	58
$3.48.10^{-5}$	-680	-677	$5.00.10^{-5}$	62

Tableau 51: composé 

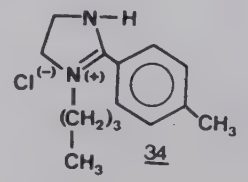
concentration en inhibiteur en M/l	E_{corr} en mV/ECS	E_d en mV/ECS	i_{corr} en A/cm^2	pourcentage efficacité $\frac{i_b - i_{corr}}{i_b}$
0.00	-700	- 680	$1.20.10^{-4}$	
$0.98.10^{-6}$	-690	-670	$5.50.10^{-5}$	54
$4.96.10^{-6}$	-690	-672	$3.50.10^{-5}$	71
$0.98.10^{-5}$	-685	-670	$1.75.10^{-5}$	85
$1.98.10^{-5}$	-690	-673	$1.75.10^{-5}$	85
$2.95.10^{-5}$	-680	-672	$1.50.10^{-5}$	88
$3.94.10^{-5}$	-690	-683	$1.00.10^{-5}$	92
$4.92.10^{-5}$	-690	-675	$1.00.10^{-5}$	92
$7.38.10^{-5}$	-675	-662	$9.50.10^{-6}$	92
$0.98.10^{-4}$	-680	-673	$8.00.10^{-6}$	93
$6.88.10^{-4}$	-660	-653	$4.50.10^{-6}$	96

Tableau 52: composé



concentration en inhibiteur en M/l	E_{corr} en mV/ECS	E_d en mV/ECS	i_{corr} en A/cm^2	pourcentage efficacité $\frac{i_b - i_{corr}}{i_b}$
0.00	-680	-678	$1.50.10^{-4}$	
$5.25.10^{-6}$	-680	-690	$1.20.10^{-4}$	20
$1.05.10^{-5}$	-680	-676	$1.10.10^{-4}$	27
$2.10.10^{-5}$	-680	-672	$6.00.10^{-5}$	60
$3.15.10^{-5}$	-670	-670	$5.00.10^{-5}$	67
$4.20.10^{-5}$	-660	-672	$5.50.10^{-5}$	63
$5.25.10^{-5}$	-660	-671	$3.75.10^{-5}$	75
$7.88.10^{-5}$	-655	-697	$3.00.10^{-5}$	80
$1.05.10^{-4}$	-650	-687	$2.20.10^{-5}$	85
$1.58.10^{-4}$	-645	-676	$2.50.10^{-5}$	83
$3.15.10^{-4}$	-640	-673	$2.50.10^{-5}$	83
$8.40.10^{-4}$	-620	-644	$1.70.10^{-5}$	89

Tableau 53: composé



34

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE TOULOUSE

D E C I S I O N

Le Président de l'Institut National Polytechnique de TOULOUSE

VU les dispositions de l'article 10 de l'arrêté du 16 avril 1974 sur le DOCTORAT DE TROISIEME CYCLE

VU le rapport de thèse établi par un des membres du jury

AUTORISE Monsieur VILORIA-VERA Dario Alfredo

à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du grade de DOCTEUR de TROISIEME CYCLE devant un jury composé de :

M. DABOSI, Professeur à l'I.N.P.T. — Président

M. CALMON, Professeur à l'I.N.P.T. — Membres

M. LATTES, Professeur à l'Université Paul Sabatier — Membres

A TOULOUSE, le 12 juin 1979
Le Président de l'I.N.P.T.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE TOULOUSE
MINISTÈRE DES UNIVERSITÉS

Professeur G. MONTEL